

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 6 NOVEMBRE 1922.

PRÉSIDENTE DE M. ALBIN HALLER.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. A. HALLER prend la parole pour annoncer la mort de M. E. BOUTY.

Un nouveau deuil vient de frapper l'Académie en la personne de M. E. Bouty, décédé hier matin, à Paris, dans sa 77^e année.

Attaché d'abord comme maître de Conférences à l'École Normale supérieure, puis devenu titulaire de la Chaire de Physique expérimentale de la Sorbonne, notre regretté confrère s'est signalé comme l'auteur de découvertes multiples au cours de sa féconde et laborieuse carrière. Ses premières recherches ont porté sur le magnétisme : mesure du moment magnétique de très petites aiguilles aimantées, sur le magnétisme permanent de l'acier, sur l'aimantation de l'acier. Elles eurent pour suite une étude de quelques phénomènes mécaniques et calorifiques qui accompagnent l'électrolyse, celle de phénomènes thermo-électriques et électrothermiques au contact d'un métal et d'un liquide, une autre sur la polarisation des électrodes et la conductibilité des liquides.

A ces études, il convient d'ajouter des travaux importants sur la conductibilité électrique des dissolutions salines ou acides de concentration moyenne, sur l'application de l'électromètre à l'étude des équilibres chimiques, sur une nouvelle méthode pour la mesure de la conductibilité électrique des sels fondus (en commun avec M. L. Poincaré), toutes recherches se rapportant *aux lois de la conductibilité des électrolytes*.

Notre collègue a aussi consacré plusieurs années à un travail important sur le passage de l'électricité à travers les gaz, en montrant comment il est possible de caractériser chacun de ceux-ci par un coefficient de cohésion

diélectrique, et contribué ainsi au développement des idées modernes sur la nature des phénomènes électriques.

A côté de ces études dont les résultats sont devenus classiques, M. E. Bouty s'est livré à d'autres recherches de moindre importance mais qui sont toujours marquées au coin de la plus consciencieuse observation et de la plus grande précision.

Notre confrère ne s'est pas borné à ces recherches personnelles, mais il a fait école et est parvenu à grouper autour de lui des élèves qui sont devenus ses disciples et auxquels il a su communiquer son amour pour l'étude désintéressée et dont quelques-uns ont été ses collaborateurs et ses continuateurs.

Indépendamment de sa production scientifique proprement dite, M. E. Bouty a encore consacré son temps à une œuvre didactique très appréciée à l'époque; nous voulons parler du Cours de Physique à l'École Polytechnique de Jamin, dont il a publié la 4^e édition entièrement refondue.

Il a en outre assumé, pendant de longues années, la rédaction du *Journal de Physique* créé par d'Almeida, et celle des *Annales de Physique*.

M. Bouty laisse le souvenir d'un maître consciencieux et très attaché à ses élèves qu'il soutenait et encourageait dans leur carrière, à la condition qu'ils fissent œuvre personnelle et originale. Je crois être l'interprète de l'Académie en transmettant à la famille de notre regretté confrère l'expression de nos sympathiques condoléances.

Je lève la séance en signe de deuil.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *A propos de la coagulation du latex.*

Note de M. L. LINDET.

Dans la séance du 23 octobre dernier, M. Vernet a montré l'influence qu'exerce le chlorure de calcium sur la coagulation du latex de l'*Hevea Brasiliensis* et a attribué l'augmentation du poids de caoutchouc récolté à la formation du phosphate de calcium, aux dépens des phosphates solubles contenus dans le latex.

Je trouve quelque intérêt à rapprocher cette réaction de celle que j'ai publiée en 1913 et en 1914⁽¹⁾, relative à la coagulation de la caséine du lait.

(1) *Comptes rendus*, t. 157, 1913, p. 381, et t. 159, 1914, p. 122.

Quand on ajoute du chlorure de calcium à du lait cru ou cuit, on obtient en plus grande quantité un caillé plus ferme; j'ai montré que les caséines sont en partie solubles dans les éléments du sérum et spécialement dans les phosphates et citrates alcalins. L'addition du chlorure de calcium précipite ces phosphates et citrates à l'état de sels de calcium et les caséines solubles privées de leur dissolvant augmentent légèrement le poids du caillé. D'autre part, le coagulum est d'autant plus abondant qu'il est plus minéralisé. C'est là une analogie de plus entre le lait des animaux et le lait de caoutchouc.

Cette réaction a été utilisée par certains fromagers qui s'en sont déclarés satisfaits.

PHYSIOLOGIE. — *Sur l'absorption de la pepsine et de l'acide chlorhydrique par les aliments.* Note (1) de M. JEAN EFFRONT.

De nouvelles expériences (2) nous ont démontré que le papier à filtrer peut aussi exercer, sur la pepsine et sur le suc gastrique naturel, une action qui dépend de la structure physique de la cellulose : tandis que certains papiers n'exercent pas d'influence, d'autres absorbent très activement la pepsine. Ceux-ci se différencient en outre, entre eux, au point de vue de la régénération de la pepsine absorbée : dans certains cas la pepsine une fois fixée devient inactive et ne se laisse pas régénérer. Dans d'autres cas, au contraire, on parvient, par un lessivage plus ou moins énergique, à la récupérer.

Ces expériences avec les celluloses nous ont amené à supposer que certains aliments doivent exercer une action directe sur le suc gastrique, et peuvent, par conséquent, influencer sur la marche de la digestion. Et des essais faits dans ce sens ont confirmé cette manière de voir : les pulpes des fruits, de la salade crue, ainsi que des légumes cuits absorbent le suc gastrique artificiel, de même que le suc gastrique naturel. L'intensité de l'action diffère avec les espèces d'aliments.

Pour établir le pouvoir absorbant, nous nous sommes servi de la méthode suivante : les fruits pelés, les salades et les autres aliments que l'on mange crus sont pressés; les résidus obtenus sont dilués dans l'eau et lavés à différentes reprises, et ramassés sur un tamis. Ils sont ensuite

(1) Séance du 30 octobre 1922.

(2) *Comptes rendus*, t. 174, 1922, p. 18; *Société de Biologie*, janvier 1922.

ramenés à nouveau à la presse. Dans les pulpes obtenues, on détermine les matières sèches, les cendres, l'alcalinité de ces dernières et leur teneur en phosphates. Les légumes sont traités de la même manière après avoir été bouillis pendant 2 heures.

Pour chaque expérience on emploie 20^{cm³} de pulpes et 40^{cm³} d'une solution de pepsine de 1 ou 0,5 pour 1000, suivant les cas. Le mélange intime de la pulpe et de la solution de pepsine est introduit dans des flacons que l'on maintient pendant 2 heures à la température de 37°. Ensuite, on en exprime le jus, et on filtre le liquide sur du papier dépourvu de pouvoir absorbant.

Dans des essais témoins, qu'on laisse aussi pendant 2 heures à 37°, on ajoute aux 40^{cm³} de la solution de pepsine une quantité d'eau correspondant à la teneur en eau de 20^g de pulpe.

La différence dans la teneur en substances actives entre les expériences témoins et les essais avec la pulpe fournit les données d'appréciation du pouvoir d'absorption : La détermination de la pepsine se fait d'après la méthode Fuld légèrement modifiée. Une unité de pepsine correspond à une quantité de substance active capable de transformer 1^{mg} d'édestin en 30 minutes à la température de 20° C.

	Unité de pepsine pour 100 ^g de liquide.		Pouvoir absorbant	
	Témoins			
	sans pulpe.	avec pulpe.	pour 100 ^g de pulpe pressée.	pour 1 ^g de substance sèche.
1. Pommes vertes	3300	50	9181	533
2. » presque mûres	2550	220	6582	378
3. » mûres	2500	1330	3279	172
4. Poires pas mûres	2850	0	7581	223
5. » mûres	2850	2000	2252	64,3
6. Prunes pas mûres	3075	50	8863	1303
7. » mûres	3300	800	7275	826
8. Tomates crues	1660	1421	642	20,7
9. Oignons crus	1660	1330	922	51,2
10. Bananes	1660	0	4448	139
11. Salades : blé, laitue, chicorée, romaine, frisée	"	"	"	96 à 180
12. Choux blancs, choux-fleurs, carottes, poireaux, navets, haricots princesses	"	"	"	530 à 650

Dans l'expérience n° 1, on trouve pour les témoins une teneur en pepsine correspondant à 3300 unités. Dans les essais parallèles avec la pulpe, on ne trouve que 50 unités. Il a donc été absorbé 3250 unités pour 100^{cm³} de liquide.

La pulpe de pomme crue contient 82,8 pour 100 d'eau et 17,2 pour 100 de substances sèches. 100^g de pulpe correspondent à 282^{cm³},5 de solution de pepsine $\times 3250$ pour 100 = 9181 unités absorbées, chiffre qui correspond à 533 unités absorbées par gramme de matières sèches.

Dans les essais faits au moyen de pommes, prunes et poires, les fruits ont toujours été détachés du même arbre, mais à différentes époques. Il a été constaté ainsi que le pouvoir absorbant de la pulpe diminue au fur et à mesure de la maturation. Les pulpes de poires ont un pouvoir absorbant relativement faible, tandis que celles des prunes absorbent très énergiquement la pepsine. Les pelures de fruits ne possèdent point de pouvoir absorbant. Les oignons, les tomates absorbent, par gramme de pulpe sèche, de 20 à 50 unités. Les salades crues ont un pouvoir absorbant 3 à 4 fois plus fort, tandis que le pouvoir absorbant des légumes cuits va de 550 à 600. Il est curieux de constater que les pulpes des légumes cuits et desséchés ensuite à 110°, n'accusent point de pouvoir absorbant.

La réaction du milieu influe souvent sur l'intensité du phénomène : pour les pulpes des melons, salades-laitues, salades-romaines, la réaction du milieu est sans influence. Avec les salades frisées, les choux, choux-fleurs, navets, endives, carottes, l'absorption augmente au contraire très considérablement avec l'acidité.

Au cours des essais avec les pepsines acides, on a eu l'occasion de constater que la présence de la pulpe végétale a pour effet de diminuer l'acidité. L'intensité de l'absorption de l'acide chlorhydrique se trouve aussi en relation directe avec la nature de la pulpe.

Pour étudier l'action de la pulpe sur l'acide libre, on a suivi la marche ci-après : 40^g de pulpe dont on connaît la teneur en eau sont dilués avec 120^{cm³} d'acide chlorhydrique à 2,5 pour 1000. Après un séjour dans le bain de 2 heures, à 37°, on exprime le jus et l'on détermine la teneur en acide libre.

Absorption de l'acide par les pulpes végétales.

	Acide chlorhydrique absorbé, en milligrammes.		Alcalinité des cendres exprimées en milligrammes d'acide chlorhydrique.
	Pour 100 ^g de pulpe humide.	Pour 100 ^g de pulpe sèche.	Pour 100 ^g de pulpe sèche.
1. Choux-fleurs.....	390	3900	520
2. Poireaux.....	654	3290	780
3. Choux blancs....	430	3180	520
4. Navets.....	320	2070	1470
5. Carottes.....	497	3210	"
6. Salades-laitues...	430	3180	2580
7. Pommes.....	140	752	628
8. Salade de blé....	323	2900	"
9. Salade frisée.....	415	2800	2427
10. Poires.....	207	1220	"
(11. Mie de pain).....	360	620	"

Les pouvoirs d'absorption de l'acide que révèlent les pulpes des légumes cuits, des salades et des fruits crus sont d'intensités très différentes. Ils varient de 750 à 3900.

100^g de pulpe sèche de choux-fleurs absorbent jusqu'à 3^g,9 d'acide chlorhydrique. Les cendres provenant de la même quantité de pulpe se trouvent neutralisées par 520^{mg} du même acide. L'absorption d'acide n'est donc pas en relation avec la teneur en organates de la pulpe. Du reste, la pulpe séparée du liquide est souvent de 7 à 10 fois plus acide que le même poids de liquide dans lequel elle s'est trouvée.

L'acide retenu à l'état libre dans la pulpe se laisse difficilement extraire par un lavage.

En résumé, les pulpes des légumes et des fruits absorbent à la fois les acides et les pepsines. Cette absorption est en relation avec l'état colloïdal de la pulpe. Les pommes et poires ont un pouvoir absorbant relativement faible pour les pepsines et les acides. Les salades de blé, les salades frisées accusent un pouvoir absorbant peu intense pour les pepsines et très prononcé pour les acides. Les légumes cuits agissent à la fois très énergiquement sur les acides et les pepsines.

L'absorption de la pepsine par la pulpe dépend aussi, souvent, de la réaction du milieu; en général, cette absorption augmente avec l'acidité.

Le pouvoir absorbant de 100^g de choux-fleurs ou carottes (environ 30^g de pulpe) correspond à 80^{mg} ou 90^{mg} d'acide chlorhydrique, dose supérieure à la quantité que l'on prescrit pour un repas dans les cas d'hypochlorhydrie.

De même, la dose médicinale de pepsine que l'on prescrit peut facilement être absorbée par une purée de légumes. L'ensemble des données ainsi obtenues amène à la conclusion que, lors de la prescription d'un régime, il faut prendre en considération le pouvoir absorbant des aliments, et ce, non pas seulement au point de vue de la digestion pepsique, mais aussi au point de vue de la désinfection du tube digestif. Certaines pulpes, comme par exemple celles de carottes et de choux-fleurs, peuvent retenir environ 500^{ms} d'acide chlorhydrique pour 100 de substance humide, et plus de 3^s pour 100 de substance sèche. Ces doses massives en acide libre doivent exercer une action antiseptique très efficace, et sûrement supérieure aux antiseptiques employés.

En règle générale, les purées de légumes peuvent être d'une grande utilité quand il s'agit d'une hyper-acidité, mais le même régime peut devenir nuisible quand on se trouve en présence d'un suc pauvre en pepsine ou en acide, ou quand les deux se trouvent en quantité insuffisante.

M. E. GOURSAT fait hommage à l'Académie du Tome III (troisième édition) de son *Cours d'Analyse mathématique : Intégrales infiniment voisines. Équations aux dérivées partielles du second ordre. Équations intégrales. Calcul des variations.*

NOMINATIONS.

M. MAURICE D'OCAGNE est désigné pour représenter l'Académie à l'inauguration du monument de *Henry Bazin*, le 12 novembre, à Dijon, à la place de M. GEORGES LEMOINE, précédemment désigné et empêché.

CORRESPONDANCE.

M. J. TILHO prie l'Académie de vouloir bien le comprendre au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Géographie et Navigation, par le décès de M. L. Favé.

MM. L. ANTOINE, D. BOIS, L. EMBERGER, LUDOVIC GAURIER, COSTANTINO GORINI, R. KÖHLER, EUG. WOLLMAN, RENÉ WURMSER adressent des remerciements pour les distinctions que l'Académie a accordées à leurs travaux.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur le développement asymptotique de la meilleure approximation par des polynômes de degrés infiniment croissants des fonctions rationnelles.* Note de M. SERGE BERNSTEIN.

Dans mes anciennes recherches sur la valeur asymptotique de la meilleure approximation des fonctions analytiques ⁽¹⁾, je me suis borné à calculer le premier terme du développement asymptotique. Je me propose d'indiquer ici quelques résultats que j'ai obtenus également depuis plusieurs années relativement au calcul des termes successifs de ces développements.

Je m'arrêterai plus spécialement sur la fonction $\left(\frac{1}{x-a}\right)^2$, où $a > 1$, dont je détermine $E_n\left(\frac{1}{x-a}\right)^2$ sur le segment $(-1, +1)$. De la formule

$$(1) \quad R_n(x) = \frac{1}{x-a} + \frac{\cos(n\varphi + \delta)}{(x^2-1)(a+\sqrt{a^2-1})^n} \quad \left(\cos\varphi = x, \cos\delta = \frac{ax-1}{x-a}\right),$$

où $R_n(x)$ est le polynôme d'approximation de $\frac{1}{x-a}$, on déduit par différentiation par rapport à a

$$(2) \quad \left\{ \begin{aligned} R'_n(x) - \frac{1}{(x-a)^2} &= \frac{n}{(a^2-1)^{\frac{3}{2}}(a+\sqrt{a^2-1})^n} \\ &\times \left[\left(1 + \frac{2a}{n\sqrt{a^2-1}}\right) \cos(n\varphi + \delta) - \frac{1}{n} \frac{\sqrt{1-x^2}}{(x-a)} \sin(n\varphi + 1) \right]. \end{aligned} \right.$$

La formule (2) donne immédiatement mon ancien résultat :

$$E_n\left(\frac{1}{x-a}\right)^2 \sim \frac{n}{(a^2-1)^{\frac{3}{2}}(a+\sqrt{a^2-1})^n}.$$

Le problème de la recherche des termes successifs de E_n se ramène à la détermination du polynôme d'approximation de

$$\left(1 + \frac{2a}{n\sqrt{a^2-1}}\right) \cos(n\varphi + \delta) - \lambda \frac{\sqrt{1-x^2}}{x-a} \sin(n\varphi + \delta)$$

pour $\lambda = \frac{1}{n}$, dont on peut effectuer le développement suivant les puissances

⁽¹⁾ *Bulletin de l'Académie de Belgique*, 1913. — *Comptes rendus*, t. 158, 1914, p. 467.

de λ d'après la méthode générale indiquée dans mon Mémoire couronné par l'Académie de Belgique, *Sur l'ordre de la meilleure approximation des fonctions continues*, en remarquant que le polynôme d'approximation

$$P'_n(x, 0) = 0 \text{ et la meilleure approximation } L_n(0) = 1 + \frac{2a}{n\sqrt{a^2-1}}.$$

Pour déterminer $\frac{dL_n(0)}{d\lambda}$ on a ainsi $(n+2)$ équations

$$\pm \frac{dL(0)}{d\lambda} + P'_\lambda(x_i, 0) = 0$$

$[x_i \text{ sont les points d'écart de } \cos(n\varphi + \delta)]$ qui conduisent à $\frac{dL_n(0)}{d\lambda} = 0$; ainsi il n'y a pas de terme en λ à la première puissance.

Pour calculer $\frac{d^2L_n(0)}{d\lambda^2}$ on a alors les $(n+2)$ équations

$$P''_{\lambda^2}(x_i, 0) \pm \frac{d^2L_n(0)}{d\lambda^2} = - \frac{1}{1 + \frac{2a}{n\sqrt{a^2-1}}} \frac{\left\{ \frac{d}{dx} \left[\frac{\sqrt{1-x_i^2}}{x_i-a} \sin(n\varphi_i + \delta_i) \right] \right\}^2}{\frac{d^2}{dx^2} [\cos(x\varphi_i + \delta_i)]} = \pm \frac{1-x_i^2}{(x_i-a)^2} \cdot \frac{2a}{1 + \frac{2a}{n\sqrt{a^2-1}}}.$$

En remarquant que le polynôme qui s'annule aux points X_i se réduit à

$$S(x) = \sqrt{1-x^2} (x-a) \sin(n\varphi + \delta),$$

on trouve

$$P''_{\lambda^2}(x, 0) = \left[\sum \frac{\frac{1-x_i^2}{(x_i-a)^2 \left(1 + \frac{2a}{n\sqrt{a^2-1}}\right)} - \rho}{(x-x_i) [n(x_i-a) - \sqrt{a^2-1}]} \right] S(x),$$

où $\rho = \left| \frac{d^2L_n(0)}{d\lambda^2} \right|$ doit être déterminé par la condition que $P''_{\lambda^2}(x, 0)$ soit un polynôme de degré n . Par conséquent

$$\rho \sum \frac{1}{n(x_i-a) - \sqrt{a^2-1}} = \sum \frac{1-x_i^2}{\left(1 + \frac{2a}{n\sqrt{a^2-1}}\right) (x_i-a)^2 [n(x_i-a) - \sqrt{a^2-1}]}.$$

En négligeant dans cette expression les termes en $\frac{1}{n}$, on trouve facilement

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \rho = \lim \frac{\sum \frac{1-x_i^2}{(x_i-a)^3}}{\sum \frac{1}{x_i-a}} = \frac{\int_0^\pi \frac{\sin^2 \varphi}{(\cos \varphi - a)^3} d\mu}{\int_0^\pi \frac{d\varphi}{\cos \varphi - a}} = \frac{1}{2(a^2-1)}.$$

On pourrait pousser les calculs plus loin et déterminer $\frac{d^3 L(0)}{d\lambda^3}$, mais les calculs deviennent compliqués et je n'ai pas essayé de les simplifier. En nous arrêtant donc au troisième terme, nous avons

$$E_n \left(\frac{1}{x-a} \right)^2 \sim \frac{n}{(a^2-1)^{\frac{3}{2}} (a + \sqrt{a^2-1})^n} \left[1 + \frac{2a}{n\sqrt{a^2-1}} + \frac{1}{4n^2(a^2-1)} \right].$$

On pourrait appliquer la même méthode à d'autres fonctions rationnelles et, en particulier, calculer les expressions asymptotiques de $E_n \left(\frac{1}{x-a} \right)^k$. Je me bornerai à ajouter le second terme aux valeurs que j'ai données autrefois. Ainsi

$$E_n \left(\frac{1}{x-a} \right)^k \sim \frac{n^{k-1}}{(a^2-1)^{\frac{k+1}{2}} (a + \sqrt{a^2-1})^n} \left[\frac{1}{(K-1)!} + \frac{(K+2)a}{2n\sqrt{a^2-1}} \frac{1}{(K-2)} \right].$$

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur un problème du calcul des probabilités et les statistiques mathématiques.* Note de M. **BIRGER MEIDELL**, présentée par M. Émile Borel.

Le théorème fondamental de Tchebycheff sur les probabilités des erreurs plus grandes que l'erreur moyenne est, on le sait, d'une grande portée, surtout pour le calcul des probabilités et les statistiques mathématiques. Nous allons faire quelques considérations autour de ce problème.

Soit $\varphi(x)dx$ la probabilité pour que le résultat d'une observation, ou bien d'un examen statistique d'un phénomène quelconque, nous donne la valeur x . Si alors x est assujéti à prendre une valeur dans les limites (A, B) , on doit avoir

$$(1) \quad \int_A^B \varphi(x) dx = 1.$$

Soit x_0 la valeur la plus probable des x , c'est-à-dire la valeur pour laquelle $\varphi(x)$ est maximum. Je vais alors définir ⁽¹⁾ l'erreur moyenne m , par l'équa-

(1) Cette définition diffère de la définition ordinaire, qui mesure les écarts, les erreurs, non par rapport à la valeur x_0 , mais par rapport à la valeur probable x^0 , qui serait, dans notre cas, définie par $x^0 = \int_A^B x \varphi(x) dx$.

Il n'est pas certain *a priori* que $x^0 = x_0$, et, quoique cela est admis en pratique, nous n'allons pas faire cette supposition pour ne pas nuire à la généralité de notre recherche.

tion (1)

$$(2) \quad m^{2n} = \int_A^B (x - x_0)^{2n} \varphi(x) dx.$$

Soit d une quantité positive telle que les valeurs $x_0 - d$ et $x_0 + d$ sont comprises dans l'intervalle (A, B) et écrivons

$$(3) \quad m^{2n} = \int_A^{x_0-d} (x - x_0)^{2n} \varphi(x) dx + \int_{x_0+d}^B + \int_{x_0-d}^{x_0} + \int_{x_0}^{x_0+d};$$

alors on voit que la somme S_1 des deux premières intégrales sera, comme $|x - x_0| > d$,

$$(4) \quad S_1 > d^{2n} \left[\int_A^{x_0-d} \varphi(x) dx + \int_{x_0+d}^B \varphi(x) dx \right].$$

Quant aux deux autres intégrales, j'ai démontré ailleurs (2) que lorsque $f(x)$ et $\varphi(x)$ sont deux fonctions monotones en (a, b) , l'une croissante et l'autre décroissante quand x croît de a à b , on a

$$\int_a^b f(x) \varphi(x) dx > f(a) \int_a^s \varphi(x) dx + f(b) \int_s^b \varphi(x) dx,$$

où

$$S = \frac{bf(b) - af(a) - \int_a^b f(x) dx}{f(b) - f(a)},$$

théorème dans lequel on peut permuter f et φ . On voit que ces conditions sont remplies pour les deux intégrales en question (3), et nous trouvons

$$(5) \quad \int_{x_0-d}^{x_0} (x - x_0)^{2n} \varphi(x) dx > (-d)^{2n} \int_{x_0-d}^{x_0 - \frac{2n}{2n+1}d} \varphi(x) dx,$$

et également

$$\int_{x_0}^{x_0+d} (x - x_0)^{2n} \varphi(x) dx > d^{2n} \int_{x_0 + \frac{2n}{2n+1}d}^{x_0+d} \varphi(x) dx.$$

(1) On doit à M. Guldberg d'avoir (dans une Note récente sur le même sujet) montré l'avantage qu'il peut y avoir à introduire dans la théorie des erreurs moyennes les puissances supérieures à 2.

(2) *Quelques inégalités sur les fonctions monotones* (Skandinavisk Aktuarietidsskrift, Häft 4, 1921).

(3) Il est sous-entendu que $\varphi(x)$ ne possède qu'un seul maximum.

et en joignant (5) et (4) et en divisant en (3) par d^n nous avons finalement

$$(6) \quad \left(\frac{m}{d}\right)^{2n} > \int_{x_0-d}^{x_0-\frac{2n}{2n+1}d} \varphi(x) dx + \int_{x_0+\frac{2n}{2n+1}d}^{x_0+d} \varphi(x) dx + \int_A^{x_0-d} \varphi(x) dx + \int_{x_0+d}^B \varphi(x) dx,$$

ce qui, à l'aide de (1), se réduit à

$$1 - \int_{x_0-\frac{2n}{2n+1}d}^{x_0+\frac{2n}{2n+1}d} \varphi(x) dx.$$

En posant $\frac{2n}{2n+1}d = \lambda m$, et par conséquent

$$\left(\frac{m}{d}\right)^{2n} = \frac{1}{\left(1 + \frac{1}{2n}\right)^{2n} \lambda^{2n}},$$

on a donc trouvé le théorème suivant :

Soit x une quantité quelconque, assujettie à prendre une valeur entre A et B, et soit $\varphi(x)$ sa loi de répartition, telle que $\varphi(x) dx$ désignera la probabilité pour qu'elle prenne la valeur x . Il existe alors, quand $\varphi(x)$ ne possède qu'un seul maximum en (A, B), une probabilité $P > 1 - \frac{1}{\left(1 + \frac{1}{2n}\right)^{2n} \lambda^{2n}}$ pour que

la valeur numérique d'un écart par rapport à la valeur la plus probable x_0 , ne surpasse pas le multiple λm de l'erreur moyenne, m étant défini par l'équation

$$m^{2n} = \int_A^B (x - x_0)^{2n} \varphi(x) dx.$$

Dans le cas ordinaire $n = 1$ nous trouvons $P > 1 - \frac{4}{9} \frac{1}{\lambda^2}$, tandis que le théorème de Tchebycheff nous donnerait pour la probabilité correspondante $P > 1 - \frac{1}{\lambda^2}$. Surtout dans le cas important $\lambda = 1$ la différence est sensible. Nous trouvons dans ce cas pour la probabilité P d'un écart au plus égal à l'erreur moyenne $P > 0,556$, tandis que $1 - \frac{1}{\lambda^2}$ s'annule. [En admettant pour $\varphi(x)$ la loi de Bernoulli ou de Gauss on trouve dans ce cas, on le sait, $P = \Theta\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) = 0,683$.]

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les singularités des fonctions automorphes.*
Note de M. P.-J. MYRBERG. (Rectification.)

Dans ma Note, insérée aux *Comptes rendus* du 23 octobre; les sept premières lignes de la page 675 doivent être remplacées par les suivantes :

I. (σ) étant une suite indéfinie de substitutions choisies arbitrairement parmi les substitutions (1) , on peut toujours en extraire une suite partielle $(\sigma)'$, telle qu'il existe $n + 1$ points qui ne sont pas situés dans un même hyperplan $\Sigma a_k y_k = 0$ et dont les transformées par les substitutions $(\sigma)'$ convergent vers le même point-limite P.

Soit (m) l'ensemble fermé composé des points P — auxquels on arrive en choisissant de différentes manières les suites (σ) et $(\sigma)'$ et les $n + 1$ points correspondants — et de leurs points-limite.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la gravitation dans la mécanique classique et dans la théorie d'Einstein.* Note de M. J. LE ROUX, présentée par M. G. Kœnigs.

Les résultats fournis par la théorie de la gravitation d'Einstein ont semblé, au premier abord, concorder remarquablement avec l'observation, particulièrement dans le cas du mouvement séculaire du périhélie de Mercure.

Cependant, pour arriver à cette conclusion, on est obligé d'admettre que les perturbations dues aux actions mutuelles des planètes conservent, dans la théorie d'Einstein, à peu près les mêmes valeurs que dans la mécanique classique. Si l'on supprime les perturbations, la concordance disparaît.

Or il arrive précisément que l'hypothèse fondamentale d'Einstein est incompatible avec l'existence des actions mutuelles et des perturbations, telles qu'on les considère dans la mécanique classique. C'est principalement dans la considération des systèmes que l'on voit paraître entre les deux théories une différence essentielle dont il importe de faire ressortir les conséquences.

Dans la mécanique classique, le problème des $n + 1$ points est le schéma de la théorie générale de la gravitation. Parmi les propriétés des équations différentielles du mouvement, il faut signaler surtout les suivantes : 1° les

équations du mouvement de chaque point contiennent à la fois les coordonnées du point considéré et celles de tous les autres points du système ; 2° par l'intégration de ces équations les coordonnées de tous les points s'expriment en fonction d'une même variable.

La première propriété correspond à l'existence des actions mutuelles et des perturbations. Il en résulte une solidarité telle qu'il est impossible d'intégrer séparément les équations d'un point ou d'une fraction du système. Il faut considérer l'ensemble tout entier qui forme un tout irréductible.

En vertu de la seconde propriété il existe entre les points du système une correspondance ou une coordination telle qu'à toute position de l'un des éléments correspondent des positions déterminées de tous les autres.

Cette solidarité des mouvements est le caractère essentiel de la gravitation dans la mécanique classique.

Dans la théorie d'Einstein il n'existe rien de semblable. L'hypothèse fondamentale, celle qui sert de base à tous les calculs, consiste en effet à admettre l'existence d'une forme quadratique de différentielles à *quatre variables*

$$ds^2 = \sum g_{ik} dx_i dx_k$$

dont les géodésiques définissent les mouvements des points soumis à l'influence de la gravitation.

Les équations du mouvement d'un point, établies d'après cette hypothèse, ne contiennent que les quatre coordonnées de ce point. On peut les intégrer sans avoir à se préoccuper des mouvements concomitants des autres mobiles. Le problème des $n + 1$ points prend donc dans la Mécanique d'Einstein une simplification singulière et inattendue, dès que la forme quadratique fondamentale a été calculée. Il n'y a pas de solidarité, pas d'actions naturelles, donc pas de perturbations.

Il n'y a pas non plus de coordination. Considérons en particulier deux des points du système, définis respectivement par leurs quatre coordonnées d'espace-temps : $P_x(x_1, x_2, x_3, x_4)$ et $P_y(y_1, y_2, y_3, y_4)$. Les équations différentielles du mouvement de chaque point, jointes aux conditions initiales, permettront d'exprimer trois des coordonnées du point en fonction de la quatrième. D'après cela, on pourra regarder x_1, x_2, x_3 , comme des fonctions de x_4 , et y_1, y_2, y_3 comme des fonctions de y_4 . Par contre ces équations n'établissent aucune relation entre x_4 et y_4 .

Le mouvement de chaque point dépend donc d'une seule variable, mais il n'existe aucune relation nécessaire entre les variables auxquelles on rapporte les mouvements de deux points différents. Ce résultat correspond à

l'absence de toute corrélation nécessaire entre les points de deux géodésiques différentes d'une même surface.

Ces remarques paraissent importantes au point de vue théorique. La confrontation avec l'expérience dans le cas particulier du mouvement du périhélie de Mercure donne lieu aux constatations suivantes.

L'avance séculaire constatée est de $574''$. La théorie de Newton, qui entraîne les perturbations, fournit une explication satisfaisante jusqu'à une limite maxima de $536''$, avec un résidu minimum inexpliqué de $38''$.

Dans la théorie d'Einstein, le mouvement déduit du ds^2 calculé par Schwarzschild donnerait, pour Mercure, une avance séculaire de $42'',9$. Mais, comme cette théorie exclut les perturbations dues aux actions mutuelles, il subsiste un résidu inexpliqué de $531''$.

Tel est le résultat brutal.

On pourrait concevoir un perfectionnement de la forme quadratique de Schwarzschild. Si l'on arrivait à calculer un ds^2 à *quatre variables seulement*, fournissant une représentation satisfaisante des mouvements des planètes avec toutes leurs inégalités périodiques et séculaires, on aurait vraiment réalisé un progrès très important et fort singulier.

En attendant, on doit constater que la théorie d'Einstein, dans son état actuel, ne permet ni d'expliquer ni de prévoir, même avec l'approximation la plus grossière, le mouvement séculaire du périhélie de Mercure.

OPTIQUE. — *Sur les interférences et la théorie des quanta de lumière.*

Note de M. **LOUIS DE BROGLIE**, présentée par M. Deslandres.

Les progrès récents de la Physique dans le domaine de l'émission et de l'absorption des radiations attirent de plus en plus l'attention sur la théorie des quanta de lumière suivant laquelle l'énergie de toutes les radiations (hertzienne, lumineuse, X ou γ) serait concentrée en petits éléments indivisibles, égaux à $h\nu$ ⁽¹⁾ constituant, en quelque sorte, les « atomes de lumière » de la fréquence ν considérée. Ces atomes de lumière pourraient d'ailleurs, en certains cas, s'agglomérer en molécules. L'explication par la théorie des quanta de lumière des phénomènes jusqu'ici interprétés par l'hypothèse des ondulations tels qu'interférence, diffusion, dispersion, etc., paraît fort pénible, et pour la mener à bien, il faudra sans doute faire un compromis

(1) h = constante de Planck = $6,55 \cdot 10^{-27}$ erg-sec.

entre l'ancienne théorie et la nouvelle en introduisant dans celle-ci la notion de périodicité. Quand cette synthèse aura été faite, les équations de Maxwell apparaîtront sans doute comme une approximation continue (valable dans beaucoup de cas, mais non dans tous) de la structure discontinue de l'énergie radiante, comme les équations continues de l'hydrodynamique représentent, d'une façon satisfaisante, les mouvements à notre échelle des fluides dont la structure atomique ne fait plus aucun doute.

Ici, nous voulons insister sur une idée susceptible peut-être de faciliter la construction d'une théorie des interférences en harmonie avec l'existence des quanta de lumière.

On sait que les fluctuations du rayonnement noir dans un volume V d'une enceinte en équilibre thermique sont régies par la relation

$$\overline{\varepsilon^2} = k T^2 \frac{dE}{dT} \quad (1)$$

[T température de l'enceinte, k constante de Boltzmann, ε écart par rapport à sa valeur moyenne E de la valeur instantanée de l'énergie de fréquence ν et d'intervalle spectral $d\nu$ contenu dans le volume V].

Si l'on suppose d'abord le rayonnement noir régi par la loi de distribution spectrale de Rayleigh-Jeans $E = \frac{8\pi k}{c^3} \nu^2 TV d\nu$, on trouve

$$\overline{\varepsilon^2} = \frac{c^3}{8\pi\nu^2 d\nu} \times \frac{E^2}{V},$$

et ce résultat, comme on devait s'y attendre, coïncide avec celui que fournit le calcul des interférences du rayonnement noir conduit d'après les règles de la théorie électromagnétique.

Si l'on adopte comme loi de distribution la loi de Wien

$$E = \frac{8\pi h}{c^3} \nu^3 e^{-\frac{h\nu}{kT}} V d\nu$$

qui correspond à l'hypothèse d'une radiation entièrement fractionnée en quanta $h\nu$, on trouve $\overline{\varepsilon^2} = h\nu E$, résultat facile à retrouver en raisonnant directement sur les fluctuations des quanta de lumière.

(1) Voir LORENTZ, *Les théories statistiques en Thermodynamique* (Conférence au Collège de France) rédigées par M. DUNOYER, Hermann, p. 71.

Enfin, dans le cas *réel*, celui de la loi de Planck

$$E = \frac{8\pi h}{c^3} \nu^3 \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} V d\nu,$$

on trouve, comme M. Einstein l'a montré au Congrès de Bruxelles en 1911,

$$\overline{\varepsilon^2} = h\nu E + \frac{c^3}{8\pi\nu^2} \frac{E^2}{V};$$

$\overline{\varepsilon^2}$ est donc la somme de ce qu'il serait : 1° si la radiation était purement ondulatoire; 2° si la radiation était entièrement divisée en quanta $h\nu$.

Au point de vue de la théorie des quanta de lumière, il paraît logique d'écrire la formule de Planck sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} E &= \frac{8\pi h}{c^3} \nu^3 e^{-\frac{h\nu}{kT}} V d\nu + \frac{8\pi h}{c^3} \nu^3 e^{-\frac{2h\nu}{kT}} V d\nu + \dots \\ &= \sum_n \frac{8\pi h}{c^3} \nu^3 e^{-\frac{n h\nu}{kT}} V d\nu = E_1 + E_2 + \dots + E_n + \dots \end{aligned}$$

Le premier terme E_1 correspondrait à l'énergie divisée en quanta $h\nu$, le second E_2 à l'énergie divisée en quanta $2h\nu$ (molécules de lumière à 2^{at}), et ainsi de suite. La formule des fluctuations donne alors

$$\overline{\varepsilon^2} = h\nu E_1 + 2h\nu E_2 + 3h\nu E_3 + \dots = \sum_n n h\nu E_n,$$

et cette formule est bien celle qui correspond à un « gaz de lumière » formé de molécules et d'atomes. Naturellement, cette nouvelle forme est identique au fond à celle d'Einstein en raison de l'identité facile à vérifier

$$\sum_n (n-1) h\nu E_n = \frac{c^3}{8\pi\nu^2} \frac{E^2}{V}.$$

Si l'on examine bien ces formules, on verra qu'elles ont la signification suivante : Au point de vue des quanta de lumière, les phénomènes d'interférences paraissent liés à l'existence d'agglomérations d'atomes de lumière dont les mouvements ne sont pas indépendants, sont cohérents. Dès lors, il est naturel de supposer que si la théorie des quanta de lumière parvient un jour à interpréter les interférences, elle devra faire intervenir de telles agglomérations de quanta.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Analyse magnétique des silicates et des acides siliciques.*

Note (1) de M. PAUL PASCAL, présentée par M. H. Le Chatelier.

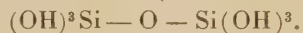
La détermination des susceptibilités moléculaires des silicates d'éthyle a donné les résultats suivants :

Si(OC ² H ⁵) ⁴	—1380.10 ⁻⁷	et	—1374.10 ⁻⁷
Si ² O(OC ² H ⁵) ⁶	—2173.10 ⁻⁷	et	—2169.10 ⁻⁷

Défalquant de ces nombres la part contributive des radicaux (OC²H⁵), on obtient pour les groupes siliciés les valeurs

			Moyenne.	
Si.....	—130.10 ⁻⁷	et	—124.10 ⁻⁷	—127.10 ⁻⁷
Si ² O.....	—298.10 ⁻⁷	et	—294.10 ⁻⁷	—296.10 ⁻⁷

Dans le dernier groupement, l'oxygène compte pour $-(296-2 \times 127).10^{-7}$, soit -42.10^{-7} , c'est-à-dire presque exactement l'apport -46.10^{-7} de l'oxygène des éthers-oxydes ou des radicaux hydroxylés. L'acide silicique Si²O⁷H⁶ se comporte donc bien comme un produit d'anhydrisation de l'acide orthosilicique SiO⁴H⁴, et l'on est fondé à lui attribuer la formule développée



Les déterminations précédentes, relatives à des éthers-sels, permettent de remonter aux propriétés magnétiques des acides correspondants, grâce aux règles d'additivité vérifiées directement dans un très grand nombre de cas; l'étude de la silice anhydre O = Si = O permet le même calcul pour l'acide métasilicique O = Si(OH)².

On obtient ainsi les valeurs théoriques suivantes des susceptibilités moléculaires χ_m et spécifiques χ_s :

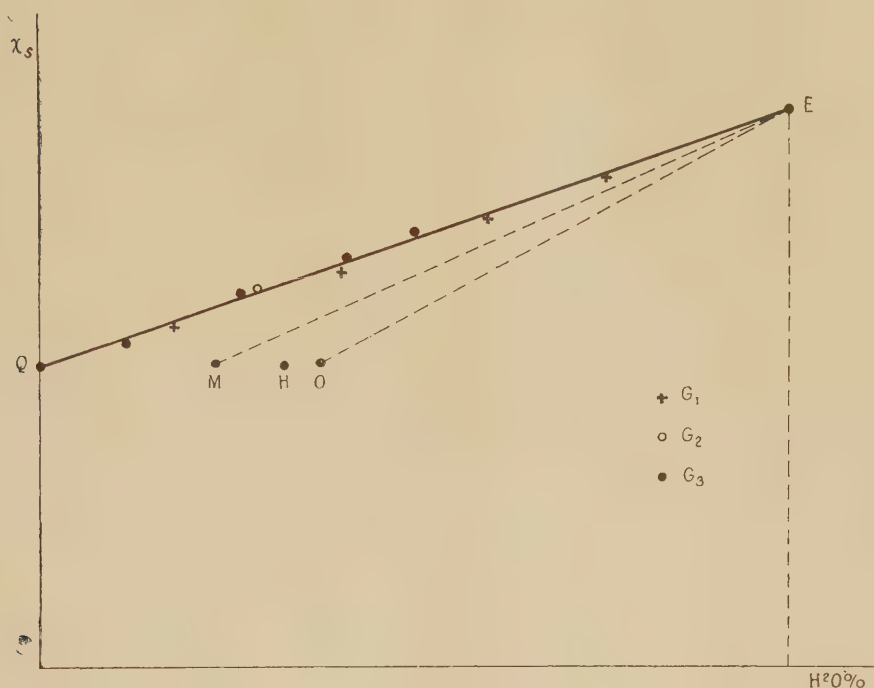
		χ_m .	χ_s .
O.	Si(OH) ⁴	—426.10 ⁻⁷	—4,42.10 ⁻⁷
H.	Si ² O(OH) ⁶	—747.10 ⁻⁷	—4,28.10 ⁻⁷
M.	SiO(OH) ²	—333.10 ⁻⁷	—4,26.10 ⁻⁷

Reste à savoir si ces acides, ou d'autres acides plus condensés, pourraient être magnétiquement décelés dans les gels de silice et dans la silice précipitée où Tschermack a cru voir tant d'acides siliciques distincts.

S'il en était ainsi, et si les échantillons de « silice hydratée » ne conte-

(1) Séance du 30 octobre 1922.

naient qu'un seul acide constituant imbibé d'eau, les susceptibilités spécifiques devraient être représentées en fonction du degré d'hydratation par les divers points des droites joignant le point figuratif E de l'eau aux points figuratifs O, H, M, ..., des acides précédents (voir la figure). S'il y avait,



dans le gel, un mélange d'acides, la susceptibilité correspondrait à un point intérieur au quadrilatère EMHO. Nous avons soumis à l'analyse magnétique trois sortes de « silice hydratée » :

1° Le gel G_1 , obtenu en faisant diffuser des vapeurs de tétrachlorure de silicium vers de l'eau glacée ; il titrait initialement 5,2 pour 100 de silice et on en a suivi la déshydratation progressive à 10°, après purification par dialyse.

2° Le gel G_2 , obtenu de la même façon, mais déshydraté à 60°.

3° La silice grenue G_3 , obtenue en faisant arriver dans du tétrachlorure de silicium refroidi un courant d'air chargé de vapeur d'eau, ou de fines gouttes d'alcool aqueux à 40 pour 100.

Voici, pour diverses teneurs en eau, quelques-unes des susceptibilités spécifiques relevées χ_s :

G ₁		G ₂		G ₃	
H ² O.	χ _s	H ² O.	χ _s	H ² O.	χ _s
pour 100		pour 100		pour 100	
72,5....	-6,26.10 ⁻⁷	30,2....	-4,99.10 ⁻⁷	48,5....	-5,62.10 ⁻⁷
58,41...	5,85	17,26...	4,55	39,6....	5,35.10 ⁻⁷
39,52...	5,22	0.....	4,01	29,3....	4,97
20,14...	4,65			0.....	3,97

Nous avons enfin comparé la silice anhydre, obtenue chaque fois, au quartz hyalin le plus pur. Ces deux variétés de silice sont magnétiquement identiques, car la susceptibilité spécifique du quartz a été trouvée égale à $-4,02.10^{-7}$.

Si l'on trace alors sur la figure 1 les points figuratifs de nos expériences, on constate aussitôt qu'ils s'alignent remarquablement sur la droite EQ des deux points correspondant à l'eau et au quartz.

Toutes les formes de « silice hydratée » étudiées précédemment, quelle que soit l'étape considérée de leur déshydratation, se comportent donc magnétiquement comme un mélange pur et simple de silice anhydre et d'eau; dans l'ignorance où nous nous trouvons encore de l'état de condensation de l'eau dans le gel et de l'importance relative des inclusions gazeuses, il est difficile de conclure des mesures de densités à la présence de silice amorphe ou de silice cristallisée.

L'analyse magnétique, que nous allons d'ailleurs appliquer à l'étude d'autres colloïdes minéraux, nous fournit en tout cas un argument quantitatif des plus nets contre l'existence d'acides définis dans les « silices hydratées »; elle vient renforcer ainsi les conclusions également négatives qui découlaient en particulier des recherches de Van Bemmelen et des expériences plus récentes de M. H. Le Chatelier.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation du nickel actif pour la catalyse organique.* Note de M. **ANDRÉ BROCHET**, présentée par M. A. Haller.

L'étude de l'hydrogénation catalytique est excessivement complexe. Il suffit pour s'en rendre compte de parcourir ce qui a été publié sur ce sujet : mémoires scientifiques, articles techniques, textes de brevets, etc., et l'on constate des divergences considérables soit entre les dires de différents auteurs, soit, quelquefois, entre les dires du même auteur.

Le cas le plus caractéristique est celui de l'empoisonnement du catalyseur. Suivant certains auteurs, l'oxyde de carbone, les composés sulfurés, par exemple, sont des poisons du nickel actif et, à dose plus ou moins forte, font perdre au catalyseur toute son activité. Suivant d'autres, ces mêmes produits n'entravent pas la préparation et même peuvent être employés comme matières premières donnant lieu à des réactions intéressantes.

Du fait que l'on a admis que le nickel actif, par exemple, jouissait d'une sorte de vie, on a été tenté de voir, dans les poisons de la vie animale, les poisons du catalyseur, et en présence d'un échec, dû à une cause ignorée, l'accident a souvent été mis, sans preuve, sur le compte d'un poison bien défini.

L'étude de l'hydrogénation des liquides, au moyen des métaux communs⁽¹⁾, m'a amené à préparer, de fin 1911 à juillet 1914, près de cinq cents échantillons de nickel actif et à faire plus de six cents hydrogénations en présence de métaux différents, soit sous la pression atmosphérique dans des appareils de verre, soit sous pression en autoclave. Mon étude est restée inachevée, mais je crois intéressant de donner quelques-uns des résultats obtenus. Je m'occuperai, actuellement, uniquement du nickel actif.

D'une façon générale, pour les raisons précitées, j'ai été guidé moins par le désir d'obtenir un catalyseur de grande activité, que par celui d'obtenir un catalyseur aussi constant, aussi régulier que possible, d'une opération à l'autre.

Au cours de mes premiers essais, 1911-1912, j'ai préparé le nickel actif suivant les indications de MM. Sabatier et Senderens. Après avoir essayé, comme matière première, l'oxyde provenant de la calcination de différents composés : hydrate d'oxyde, carbonate, nitrate, oxalate, etc., je me suis adressé au produit désigné dans le commerce sous le nom d'oxyde de nickel hydraté. Cela m'a permis d'avoir, en abondance, une matière première bien déterminée, dont je m'étais procuré 10^{kg}, de deux marques différentes, au moyen desquels j'ai pu faire la plupart de mes essais.

Ce produit est en réalité un hydrocarbonate dont j'effectuais la calcination, par 500°, dans une capsule de nickel, en agitant constamment au moyen d'une spatule de nickel, jusqu'à cessation de dégagement gazeux et poids constant. J'obtenais ainsi l'oxyde noir me permettant de préparer le catalyseur.

La réduction était effectuée au moyen d'hydrogène électrolytique préparé

(1) ANDRÉ BROCHET, *Comptes rendus*, t. 158, 1914, p. 135.

sur place, dans des tubes de verre pouvant contenir 10^g, 25^g ou 50^g d'oxyde, placés dans des gaines chauffées électriquement. La température était maintenue uniformément à 300° pendant 48 heures. Ce n'est qu'exceptionnellement, pour des raisons bien déterminées, que j'ai apporté des changements à ces conditions.

Le catalyseur ainsi obtenu, étant pyrophorique, devait être noyé à l'abri de l'air, dans le produit à hydrogéner fondu, ou dans un solvant. A cet effet, le liquide, chauffé vers 80°-100°, était aspiré dans le tube au moyen d'une trompe, sur le nickel refroidi à cette température. J'ai appelé nickel vif cette variété de catalyseur.

L'obtention de nickel pyrophorique est un gros inconvénient, car il ne peut être manipulé au contact de l'air et ne peut être de ce fait ni pesé, ni étudié, et il faut, pour avoir la proportion exacte du catalyseur utilisé, en faire une préparation pour chaque hydrogénation.

J'ai pensé qu'en chassant l'hydrogène, on pourrait obtenir un nickel non pyrophorique. C'est ce que j'ai observé. En faisant passer sur le nickel chaud de la vapeur d'eau ou un gaz inerte, azote, gaz carbonique, et en laissant ainsi refroidir à l'abri de l'air, on obtient un produit qui n'est plus pyrophorique et qui est toujours actif. On arrive au même résultat en faisant le vide à plusieurs reprises et en introduisant à chaque fois un gaz inerte.

J'avais achevé ces recherches (1913) lorsque j'ai appris que l'emploi du gaz carbonique avait été indiqué par Kayser (Brevet américain n° 1001279) pour rendre non pyrophorique le nickel préparé par réduction de l'oxyde à 500°-600°.

De tous les systèmes que j'ai essayés, c'est l'emploi du gaz carbonique qui donne les meilleurs résultats, c'est à lui que je me suis uniquement adressé pour mes recherches, d'où le nom de nickel-carbonique que j'ai donné au catalyseur ainsi préparé.

Il est facile de constater, en faisant arriver le gaz carbonique sur le nickel chauffé et venant d'être réduit, qu'il y a diminution du volume gazeux, probablement du fait de la formation de méthane entre l'hydrogène et le gaz carbonique.

Enfin j'ai constaté (1914) que le produit pulvérulent résultant de la calcination des sels de nickel, à l'abri de l'air, agissait comme catalyseur hydrogénant (¹). Dans le cas du formiate de nickel, sel que j'ai employé de

(¹) ANDRÉ BROCHET, *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, t. 27, 1920, p. 897.

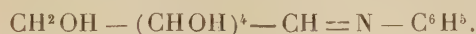
préférence, il se dégage théoriquement de l'hydrogène et du gaz carbonique, mais j'ai trouvé également une certaine quantité d'oxyde de carbone dans les gaz dégagés. J'ai donné à ce catalyseur le nom de nickel-formique. Comme le précédent, il n'est pas pyrophorique.

Le catalyseur au formiate ou à l'oxalate peut être employé avantageusement pour préparer rapidement un tube-laboratoire destiné à faire l'hydrogénation des gaz et des vapeurs par la méthode de MM. Sabatier et Sendrens. Il suffit d'enrober soit des grains de pierre ponce ou de brique, soit des tortillons de toile métallique (nickel ou fer), comme ceux employés en analyse organique, en remplaçant la bouillie d'oxyde indiquée par M. Brunel ⁽¹⁾ par une bouillie de formiate ou d'oxalate de nickel. Après dessiccation, grains ou tortillons sont introduits dans le tube. Celui-ci est chauffé à 250°-300°, jusqu'à ce que l'on ne constate plus de dégagement gazeux, ce qui demande moins d'une heure, et le tube est prêt à servir.

Les trois variétés de nickel actif, dont j'ai indiqué ci-dessus la préparation, possèdent sensiblement les mêmes propriétés catalytiques.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un glucoside arsenical : le « diglucosidodioxy-diamino-arsénobenzène »*. Note ⁽²⁾ de MM. A. AUBRY et E. DORMOY, présentée par M. Charles Moureu.

Divers auteurs ont constaté que les amines aromatiques pouvaient se combiner au glucose, avec élimination d'eau. Schiff ⁽³⁾, le premier, a montré que le glucose donne, avec l'aniline, un composé auquel il attribua la formule



Les travaux de Sokorin ⁽⁴⁾, Marchlewski ⁽⁵⁾, Irvine et M. Moodie ⁽⁶⁾, Irvine et Gilmour ⁽⁷⁾ ont établi que l'on devait considérer ce composé et les divers corps obtenus par l'action du glucose sur les amines aromatiques

⁽¹⁾ BRUNEL, *Ann. Chim. Phys.*, 8^e série, t. 6, 1905, p. 205.

⁽²⁾ Séance du 30 octobre 1922.

⁽³⁾ SCHIFF, *Liebigs Ann.*, t. 140, p. 23; t. 150, p. 30; *Ber. chem. Ges.*, t. 4, p. 908.

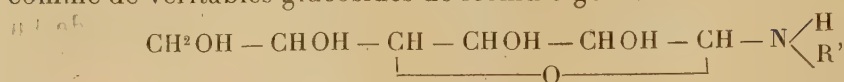
⁽⁴⁾ SOKORIN, *Ber. chem. Ges.*, t. 19, p. 513; *J. prakt. Chem.*, t. 37, 1888, p. 291.

⁽⁵⁾ MARCHLEWSKI, *J. prakt. Chem.*, t. 50, 1894, p. 95.

⁽⁶⁾ IRVINE et M. MOODIE, *Chem. Soc.*, t. 93, 1908, p. 95.

⁽⁷⁾ IRVINE et GILMOUR, *Chem. Soc.*, t. 93, p. 1429.

comme de véritables glucosides de formule générale :

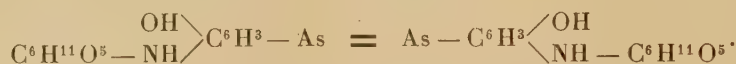


possédant la liaison γ -oxydique caractéristique.

Nous avons essayé, en suivant la méthode employée par ces différents auteurs, de faire réagir le glucose sur les fonctions amines du dioxydiamino-arsénobenzène, composé bien connu sous le nom de « 606 ». Nous pensions obtenir ainsi, soit un monoglucoside, de formule



soit un diglucoside, de formule



En fait, nous avons obtenu une poudre jaune clair, microcristalline, très légère, très soluble dans l'eau, présentant les propriétés suivantes :

Pouvoir rotatoire. — Ce composé est lévogyre. En solution aqueuse,

$$\alpha_D = -56.0 \quad (\alpha = -5.60; \nu = 100; l = 2; p = 0.5000).$$

Hydrolyse. — Le produit, en solution aqueuse, s'hydrolyse lentement, même en l'absence d'acide libre. Ainsi, une solution aqueuse de rotation $\alpha = -4.30$ ne possédait plus, après 20 jours, qu'une rotation de $\alpha = -1.02$.

En 20 jours, il s'est détruit plus de 60 pour 100 du glucoside en solution. Il est à remarquer que la base arsenicale, insoluble dans l'eau, ne se précipite de la solution que vers la fin de l'hydrolyse; tout se passe comme si le diglucoside donnait d'abord naissance à une molécule de glucose et à une molécule de monoglucoside, lequel s'hydrolyserait à son tour en glucose et dioxydiamino-arsénobenzol. En présence d'acide minéral, cette hydrolyse s'effectue beaucoup plus rapidement, même à la température du laboratoire. On en suit aisément la progression au polarimètre. Si l'on effectue l'hydrolyse au moyen de l'acide sulfurique dilué, la base arsenicale passe à l'état de sulfate insoluble dans l'eau. Le soluté sulfurique dilué de glucoside, d'abord limpide, se trouble au bout de quelques secondes. Bientôt apparaît un précipité jaune de sulfate de dioxydiamino-arsénobenzène. Le liquide se décolore peu à peu et devient limpide et incolore lorsque l'hydrolyse est terminée.

Stabilisation du glucoside. — Nous avons pensé que l'on pourrait retarder l'hydrolyse du glucoside, en solution aqueuse, en l'additionnant de l'un des produits de l'hydrolyse. En fait, l'addition de glucose à une solution du glucoside retarde considérablement son dédoublement.

Analyse. — Nous avons effectué le dosage de l'azote et celui de l'arsenic.

	Calculé pour		Trouvé.
	monoglucoside.	diglucoside.	
Arsenic pour 100.....	28,4	21,7	21,37
Azote pour 100.....	5,30	4,05	4,07

Les résultats trouvés correspondent donc à la composition d'un diglucoside.

Nous avons exécuté, en outre, une hydrolyse sulfurique, à froid, dans 20^{cm³} d'une solution sulfurique demi-normale, renfermant 0^g,50 de glucoside pour 100^{cm³}.

Le sulfate de dioxydiamino-arsénobenzol a été recueilli et pesé. La proportion de glucose libéré a été déterminée polarimétriquement. Les résultats obtenus sont les suivants :

	Calculé pour		Trouvé.
	monoglucoside.	diglucoside.	
Rotation optique ($l=2,2$)....	0°, 19	+ 0°30	+ 0°, 31
Sulfate de 606.....		0 ^g , 0660	0 ^g , 0595

Ces résultats, malgré l'imperfection de la méthode que nous avons dû employer (erreur possible de 0°, 01 dans la lecture polarimétrique, légère solubilité du sulfate), correspondent également à la constitution d'un diglucoside.

Constitution chimique. — Le glucose peut être fixé, soit sur les deux fonctions amines, soit sur les fonctions phénol. Il n'est pas non plus rigoureusement impossible que l'on soit en présence d'un complexe analogue à ceux que donne l'arsénobenzol avec divers composés minéraux. L'extrême fragilité du composé en présence des agents d'hydrolyse rend très difficile toute recherche sur ce point. Ce manque de stabilité, qu'on retrouve dans la plupart des glucosides d'amines, mais que nous n'avons jamais constaté sur les glucosides de phénol, serait un argument en faveur de la fixation du glucose à l'azote.

Les fonctions amines semblent être bloquées, car le glucoside, traité en solution très diluée par le nitrite de soude et l'acide α -naphtol-disulfonique, ne donne aucune réaction colorée. Cette réaction colorée, qui est très nette

sur les fonctions amines du dioxydiamino-arsénobenzol, apparaît très nettement si l'on a eu la précaution d'hydrolyser le glucoside avant d'effectuer la diazotation.

Emploi thérapeutique. — Le glucoside étudié présente sur le dioxydiamino-arsénobenzol l'avantage d'être très soluble en milieu neutre, et d'être beaucoup moins altérable à l'air que ce composé; il présente, sur les solutions glucosées d'arsénobenzol, l'avantage d'une composition définie et d'une plus grande pureté.

LITHOLOGIE. — *Sur les roches éruptives de la bordure mésozoïque et cainozoïque de l'Algarve et leur âge géologique.* Note de M. PEREIRA DE SOUSA.

L'Algarve est constitué surtout par une grande extension de schistes moscoviens ⁽¹⁾, au milieu desquels se trouve le massif de syénite néphélinique de la « Serra de Monchique »; il présente au Sud une bordure mésozoïque et cainozoïque, qui forme la région littorale. Des roches variées se trouvent dans le Carbonifère, dans la syénite et dans cette bordure. En faisant la carte géologique, j'ai noté leurs affleurements et recueilli un grand nombre d'échantillons. Dans une Note précédente, je me suis occupé seulement des roches basiques de la « Serra de Monchique » et de ses alentours, mais on rencontre aussi dans celle-ci des affleurements et des filons de roches leucocrates; ces derniers sont quelquefois coupés par d'autres filons constitués par des roches basiques.

	1.	2.	3.	4.
SiO ₂	41,28	40,52	40,00	39,86
Al ² O ₃	11,87	11,83	10,18	11,12
Fe ² O ₃	5,01	8,08	7,67	6,39
FeO	7,58	3,92	7,38	6,91
MgO	8,72	7,98	7,23	11,09
CaO	12,98	13,72	14,48	13,64
Na ² O	3,04	1,72	3,84	2,49
K ² O	2,39	1,77	0,88	1,68
TiO ₂	4,59	6,57	5,19	5,02
P ² O ₅	0,83	0,59	0,68	0,29
H ² O +	1,78	1,96	2,36	1,51
H ² O —	0,32	1,60	0,26	0,41
CO ₂	»	»	»	»
	100,39	100,26	100,15	100,41

(¹) *Comptes rendus*, t. 170, 1920, p. 116.

Dans la bordure mésozoïque et cainozoïque il existe seulement des roches mélanocrates sous forme de laccolites, de necks et de filons. Je ne traiterai pas ici des diabases, en laccolites dans l'Hettangien, je m'occuperai seulement des roches apparentées aux syénites néphéliniques.

Quatre d'entre elles ont été analysées par M. Raoult.

On voit que ces roches sont très titanifères, très calciques et très analogues entre elles; elles diffèrent les unes des autres surtout par le rapport des alcalis; elles ont, en général, plus de soude que de potasse; seule, la roche de l'analyse n° 2 renferme à peu près la même proportion des deux alcalis.

Ces roches forment deux groupes :

1° Berondrite (analyse 1), à grain fin, tout à fait comparable à quelques-uns des types de la « Serra de Monchique ».

2° Roches dépourvues de feldspath et de néphéline et apparentées aux monchiquites, mais, en différant cependant minéralogiquement en ce que le caractère lamprophyrique (abondance de la hornblende et de la biotite) est faible ou nul, l'augite titanifère et l'olivine ne sont généralement accompagnées que par quelques paillettes de biotite.

On peut y distinguer deux types dont les minéraux colorés sont les mêmes, mais qui diffèrent par la nature du fond isotrope dans lequel ils sont englobés. Dans la roche 2 celui-ci est constitué par un verre jaunâtre, alors qu'il est formé par du verre incolore ou de l'analcime dans la roche n° 3.

Dans la roche de l'analyse 4, il existe en outre de grandes pseudomorphoses de hornblende en un mélange cristallitique d'augite et de rhönite. Par leur richesse en éléments colorés les deux dernières roches (analyses 3 et 4) sont à rapporter aux ankaratrites limburgitiques; bien qu'elles se présentent sous la forme de filons, elles ont un cachet volcanique, plutôt que filonien.

Reste à préciser le rôle géologique de toutes les roches.

La berindrite forme à (6700^m N-NE de la Mexilhoeira Grande) un neck dans l'Hettangien. Au microscope, on reconnaît des phénocristaux de biotite, de l'augite titanifère, de la hornblende et de l'olivine, englobés par un plagioclase basique et de la néphéline. Ses paramètres sont III(IV)[7.2(3)4|2.1(2).3.2'.

Le n° 2 constitue aussi un filon, au voisinage de la roche précédente, il traverse également l'Hettangien. La roche présente des grands cristaux de biotite et de hornblende (0^m, 02 de longueur). C'est une *limburgite porphyrique*, ayant pour formule magmatique III(IV)[6.3(4).3.(4)]2.1'.(2)3.2.

L'*ankaratrite* de l'analyse n° 3 traverse le Dogger, à 700^m S du moulin de S. Miguel (Silves) : ses paramètres sont 'IV[7.2.4.(a)] 2'.1'.3.2(3). Enfin, l'*ankaratrite*, riche en cristaux de 5^{mm} d'augite titanifère et d'olivine, se trouve à 500^m S 60° O du moulin de la « Serra » (Algôz), et traverse l'Hautérivien : sa formule magmatique est 'IV[7'.3.4.].2'.2.3.2.

Il faut rattacher à ces roches des types analogues, qui n'ont pas été analysés, et qui affleurent près de Vila do Bispo, dans la partie la plus occidentale de l'Algarve. Ils sont holocristallins, contiennent tous de la néphéline et de l'olivine; dans l'un, la néphéline est le seul élément blanc, elle est à rapporter, à l'*etindite*, de M. A. Lacroix (filon à 150^m S 76° E, de l'église de Vila do Bispo); les autres sont feldspathiques, et sont des *basanites*, représentants doléritiques de la *luscladite* de la Talagueira (filons dans les schistes moscoviens et dans le Trias à l'E de Vila do Bispo, et affleurements sur la route royale, entre Monte Granja et Monte des Amantes).

Si l'on compare ces résultats avec ceux formulés antérieurement, on voit que ces roches présentent les affinités les plus étroites avec les roches basiques de la « Serra de Monchique » et de ses environs. Dans une Note (1) antérieure, j'ai indiqué les raisons qui m'ont fait considérer la série éruptive de la « Serra de Monchique » comme au moins post-liasique. L'identité lithologique des roches, traversant la syénite néphélinique, le Carbonifère, le Jurassique et le Crétacique inférieur me font maintenant penser que toutes les roches éruptives de la « Serra de Monchique » sont crétaciques ou post-crétaciques, c'est-à-dire du même âge que la « Serra de Cintra », où existent quelques roches analogues (mafraite).

Pour achever l'étude des roches éruptives de l'Algarve, il reste à étudier les relations pouvant exister entre les roches que je viens de décrire, la série diabasique, peut-être plus ancienne, qui n'est connue que dans l'Hettangien, et une autre série plus récente, localisée tout près de la côte, et qui est helvétique ou post-helvétique.

(1) *Comptes rendus*, t. 163, 1917, p. 674.

GÉOLOGIE. — *Aperçu général de la structure des Tassilis des Ajjer.*

Note de M. C. KILIAN, présentée par M. Émile Haug.

La région des Tassilis ne nous paraît pas devoir être considérée comme un ensemble de plateaux dévoniens ainsi qu'il était admis jusqu'à maintenant (1).

En réalité les Tassilis, dans la région typique que nous avons parcourue, se décomposent en deux zones de plateaux bien distincts :

a. Les *Tassilis externes*, dont les escarpements sud dominant la région déprimée du Taruhaout, de l'O. Tig'amaïn en Tisita, de l'O. Tounourt, de l'Atafait-Afa (piste d'In-Salah à Khat).

Ces plateaux sont des *grès dévoniens* [gisements fossilifères (2) de l'Oued Tassirt, de Hindebera dans l'Oued Khaugel el Hadid].

Les *schistes siluriens* à Graptolithes (gisements de Tanout Mellel et de Khanget-el-Hadid) affleurent d'une façon continue à la base de ces escarpements sud et j'ai pu observer leur *concordance* parfaite avec les grès, ainsi que la *transition progressive* des schistes alunifères aux *grès dévoniens*.

b. Les *Tassilis internes*, qui se terminent au sud par les très hautes falaises et les grands escarpements des monts Abellakan et Ens-Iguelmamen, dominant le pays cristallin de l'Edjéré et de l'Amadrour.

Ces plateaux sont en grès quartziteux non fossilifères. J'ai pu observer la relation de ces grès avec les schistes à Graptolithes : ils sont en concordance avec eux et leur sont inférieurs. Ce sont donc des *grès siluriens* et, dans l'absence de fossiles, on peut affirmer qu'ils ne comportent pas à leur partie inférieure des bancs cambriens — cependant cela nous paraît peu probable.

Ces grès massifs, d'une remarquable puissance, reposent très nettement en *discordance* sur des *schistes cristallins*, à filons de pegmatite, donc *anté-siluriens* de l'Edjéré et du Massif Central Saharien par de beaux *conglomérats* à *galets de quartz*, dont l'affleurement est souvent caché sous les éboulis.

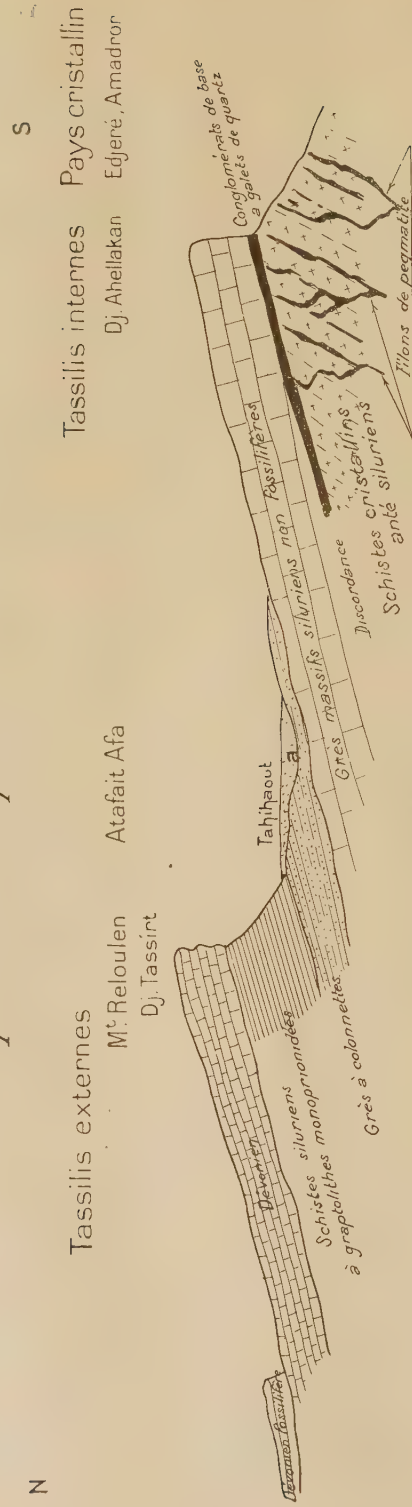
Ainsi les sédiments siluriens jouent un rôle très important dans la constitution des Tassilis. La surface qu'ils occupent dans ces Tassilis est aussi

(1) Mission FOUREAU-LAMY, *Documents scientifiques*, t. 2, p. 83. — FLAMAND, *Recherches géologiques et géographiques sur le Haut-Pays de l'Oranais et le Sahara*, 1911, p. 116 et 792.

(2) Les matériaux recueillis dans ces gisements seront étudiés ultérieurement ainsi que ceux du Silurien.

Les Tassilis

Coupe schématique Tassirt Iskaouen



grande que celle occupée par le Dévonien, de telle sorte que l'appellation de « Tassilis dévoniens » est absolument incompatible avec la réalité, et il convient de lui substituer celle de *Tassilis dévono-siluriens* ⁽¹⁾.

Une pareille importance des formations siluriennes dans la constitution des Tassilis était insoupçonnée jusqu'à maintenant. C'est un fait absolument nouveau.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Mesures magnétiques dans le Sud de la France.*

Note ⁽²⁾ de M. ALBERT BALDIT, présentée par M. Daniel Berthelot.

Les mesures que nous avons effectuées pendant l'été et l'automne de 1921 et le printemps de 1922 ont été entreprises sous les auspices de la 6^e section du Comité français de l'Union géodésique et géophysique internationale et doivent servir à la revision du réseau magnétique français.

1. La région qui nous a été confiée comprend une partie des départements du Sud de la France situés à l'ouest du Rhône; c'est ce que nous appellerons le *groupe Sud* (29 stations à 3 éléments et 14 stations à 1 ou 2 éléments).

Nous avons pu, en outre, effectuer quelques déterminations dans *l'Est et le Centre* (13 stations à 3 éléments et 2 stations à 1 ou 2 éléments).

Les mesures de déclinaison et les mesures de composante horizontale (sauf une) ont été doublées; les mesures d'inclinaison ont été faites en double dans 26 stations sur 45.

Le Tableau suivant donne les éléments magnétiques réduits au 1^{er} janvier 1922. Les stations nouvelles sont données en *italiques*.

Numéro d'ordre.	Stations.	Département.	D.	I.	H.	Situation magnétique.
1	Ambérieu	Ain	10.26,9	61.57,1	0,21199	calme
2	Bourg	id.	10.27,6	62.11,1	21060	id.
3	Aubenas	Ardèche	10.34,4	60.50,2	21771	id.
4	Cheyliard (<i>Le</i>)	id.	10.35,7	61. 8,7	21663	id.
5	Peyraud	id.	10.33,7	61.26,7	21459	id.
6	Privas	id.	10.33,9	60.51,9	21792	pr. calme
7	Voulte-s/Rhône (<i>La</i>)	id.	10.30,6	60.57,1	21705	calme
8	Millau	Aveyron	11. 7,0	60.33,3	21968	calme
9	Rodez	id.	11.22,9	60.46,2	21772	id.
10	Istres	B.-du-Rhône	10.16,3	59.44,4	22373	peu agitée
11	Marignane	id.	10.10,6	59.40,7	22413	id.

⁽¹⁾ De nombreuses observations de détail permettront de compléter prochainement le présent aperçu.

⁽²⁾ Séance du 23 octobre 1922.

Numéro d'ordre.	Stations.	Département.	D.	I.	H.	Situation magnétique.
12	<i>Rognac</i>	B.-du-Rhône	10.14,1	0	»	pr. calme
13	<i>Saint-Flour</i>	Cantal	11.11,1	61.22,4	0,21532	calme
14	<i>Dijon-Longvic</i>	Côte-d'Or	10.40,1	63. 7,9	20576	pr. calme
15	<i>Ancône</i>	Drôme	10.27,6	»	»	calme
16	<i>Fontariche</i>	Gard	10.33,6	60.22,2	22016	pr. calme
17	<i>Mas-Gardies</i>	id.	10.43,5	60.20,3	22046	calme
18	<i>Robiac</i>	id.	10.41,7	60.34,3	21947	id.
19	<i>Sainte-Cécile-d'Andorge</i>	id.	10.52,7	»	»	id.
20	<i>Uzès</i>	id.	10.34,5	60.16,5	22071	id.
21	<i>Vigan (Le)</i>	id.	10.58,4	60.22,5	21993	id.
22	<i>Bédarieux</i>	Hérault	11. 5,9	60. 2,8	22187	id.
23	<i>Lunel</i>	id.	10.41,6	59.58,1	22169	id.
24	<i>Tour-du-Pin (La)</i>	Isère	10.17,8	61.36,9	21361	pr. calme
25	<i>Lons-le-Saunier</i>	Jura	11.21,4	62.32,3	20911	calme
26	<i>Montrond</i>	Loire	10.48,6	61.49,9	21246	pr. calme
27	<i>Pertuiset (Le)</i>	id.	10.50,5	61.37,0	21381	calme
28	<i>Roanne</i>	id.	»	62. 7,6	21113	id.
29	<i>Saint-Bonnet-le-Château</i> ...	id.	10.58,4	»	»	pr. calme
30	<i>Aurec</i>	Haute-Loire	»	61.36,6	»	agitée
31	<i>Brioude</i>	id.	11.14,9	61.35,0	21402	id.
32	<i>Costaros</i>	id.	9.56,0	»	»	calme
33	<i>Langeac</i>	id.	11. 5,8	61.22,2	21526	id.
34	<i>Monistrol-d'Allier</i>	id.	10.55,3	»	»	id.
35	<i>Monistrol-sur-Loire</i>	id.	10.50,9	60.30,8	21467	id.
36	<i>Le Puy (Mons)</i>	id.	11. 1,7	61.13,0	21636	pr. calme
37	<i>Le Puy (Roche-Arnaud)</i>	id.	»	»	21590	id.
38	<i>Le Puy (Roure)</i>	id.	11. 1,5	»	»	calme
39	<i>Raucoules</i>	id.	10.47,9	»	»	pr. calme
40	<i>Riotord</i>	id.	10.40,9	61.24,3	21475	très agitée
41	<i>Sanssac-l'Église</i>	id.	11. 7,2	»	»	calme
42	<i>Saugues</i>	id.	11. 5,8	»	»	id.
43	<i>Sembadel</i>	id.	11. 4,1	»	»	pr. calme
44	<i>Vorey</i>	id.	10.52,1	»	»	id.
45	<i>Yssingeaux</i>	id.	10.55,6	61.21,7	21524	id.
46	<i>Bastide (La)</i>	Lozère	10.50,5	»	»	calme
47	<i>Florac</i>	id.	10.57,3	60.43,6	21786	id.
48	<i>Langogne</i>	id.	10.53,1	61. 4,1	21706	id.
49	<i>Marvejols</i>	id.	11. 8,3	60.55,1	21740	id.
50	<i>Mende</i>	id.	11. 1,8	60.49,3	21728	id.
51	<i>Villefort</i>	id.	10.45,4	60.45,5	21807	id.
52	<i>Belleville-sur-Saône</i>	Rhône	10.45,3	62. 8,6	21110	id.
53	<i>Lyon-Bron</i>	id.	10.33,0	61.47,9	21278	agitée
54	<i>Lyon-Bron-Aviation</i>	id.	10.32,5	61.48,3	21270	très agitée
55	<i>Tarare</i>	id.	10.44,7	61.57,4	21181	un peu agitée
56	<i>Trèves</i>	id.	10.39,4	61.40,0	21328	calme
57	<i>Châlon-sur-Saône</i>	Saône-et-Loire	10.43,9	62.39,5	20779	un peu agitée
58	<i>Castres</i>	Tarn	11.26,3	60.11,3	22098	agitée

2. Ces mesures comparées à celles de Moureaux (et de Mathias pour Florac) donnent la variation séculaire des éléments magnétiques entre le 1^{er} janvier 1896 et le 1^{er} janvier 1922. Cette variation est sensiblement la même pour les stations d'un même groupe; elle est en moyenne de :

	Groupes	
	Est et Centre.	Sud.
Déclinaison	$-0^{\circ} 4' 5$	$-2.58. 3$
Inclinaison	$-0.36. 2$	$-0.44. 5$
Composante horizontale.....	$+0,00197$	$+0,00249 \quad (1)$

Comparées aux valeurs obtenues à la Station centrale du Val-Joyeux ($-2^{\circ}58'$, $-0^{\circ}32$, $0,0015$), les valeurs précédentes montrent, pour I et H, une influence très nette de la latitude, les valeurs absolues observées pour la variation séculaire augmentant à mesure que la latitude diminue.

Pour D, la variation est beaucoup plus faible, le *groupe Sud* redonnant exactement la valeur du Val-Joyeux, alors que le *groupe Est et Centre* présente une valeur absolue plus grande de 6' environ.

3. A l'aide des observations qui précèdent et en excluant les stations soupçonnées d'anomalie, nous avons calculé les coefficients d'un développement analytique donnant les valeurs des trois éléments en fonction de la longitude et de la latitude pour chacun des deux *groupes*.

Aucune anomalie n'apparaît pour l'inclinaison.

Nous n'avons pas retrouvé l'énorme anomalie ($-0,00155$) trouvée par Moureaux pour H à Yssingaux dans une station légèrement différente de la nôtre.

Une très forte perturbation, soupçonnée depuis longtemps, est mise en évidence dans la Haute-Loire, au voisinage de la chaîne des monts du Velay. La station de *Costaros* présente pour la déclinaison, entre l'observation et le calcul, une différence de $-60'4$. Cette anomalie s'étend à la partie volcanique de ce département. Les régions à terrain granitique sont normales.

En excluant les très fortes perturbations de D qui semblent avoir un caractère isolé, les isogones affectent un tracé en forme d'S irrégulier, analogue à celui que l'on trouve dans les régions troublées des bassins de Paris et de la Bretagne.

(1) Dans le calcul de la moyenne du *groupe Sud*, on exclut Yssingaux qui donne le nombre absolument discordant $+0,00084$.

PALÉONTOTOGIE. — *Sur la vitesse de l'évolution et sur le plan général de structure de la couronne des molaires des mastodontes et des éléphants.*

Note de M. SABBA STEFANESCU.

I. D'après Reichenbach, les molaires des *Mastodontinæ* présentent tout au plus six collines. Or plusieurs $M_{\frac{3}{3}}$ de *Mastodon arvernensis* de ma collection en ont sept. La septième est unituberculaire ou bituberculaire. A ma connaissance, il n'y a pas de mastodontes dont les $M_{\frac{3}{3}}$ aient huit ou un plus grand nombre de collines.

a. Chez les $M_{\frac{3}{3}}$ des espèces du phylum *Angustidens* \rightarrow *longirostris* \rightarrow *arvernensis*, le nombre de tubercules (t) et des collines (c) de la couronne varie de $9t = 4,5c$ (*angustidens*) à $14t = 7c$ (*arvernensis*). Entre le minimum et le maximum sont échelonnés les intermédiaires : $10t = 5c$, $11t = 5,5c$ (*angustidens*); $11t = 5,5c$, $12t = 6c$, $13t = 6,5c$ (*longirostris*); $11t = 5,5c$, $12t = 6c$, $13t = 6,5c$ (*arvernensis*).

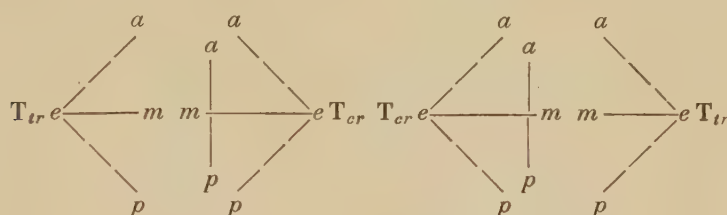
b. Puisque le même nombre de tubercules et de collines peut être présenté par la couronne de $M_{\frac{3}{3}}$ d'espèces voisines ($11t = 5,5c$ *angustidens*, *longirostris*, *arvernensis*; $12t = 6c$, $13t = 6,5c$ *longirostris*, *arvernensis*), une colline de plus ou de moins ne suffit donc pas pour caractériser deux espèces voisines d'un même phylum, comme l'avaient admis Kaup, Gaudry et d'autres paléontologistes, pour séparer l'*angustidens* de *longirostris*.

c. Puisque depuis le Miocène inférieur jusqu'au Pliocène supérieur, pour transformer la couronne des $M_{\frac{3}{3}}$ d'*angustidens* en couronne de $M_{\frac{3}{3}}$ d'*arvernensis*, l'œuvre de l'évolution a ajouté à la première seulement $5t = 2,05c$; la vitesse de l'évolution des molaires des mastodontes n'a donc pas été grande.

II. D'après la différenciation des tubercules de la couronne des molaires j'ai distingué trois phylums d'éléphants : le phylum *meridionalis* auquel se rapportent *planifrons*, *hysudricus*, *trogontherii*, *primigenius*, *indicus*; le phylum *africanus* auquel se rapporte *atlanticus*, et le phylum *antiquus* auquel se rattachent *priscus*, *namadicus*, *melitensis*, *mnaidriensis*, *jolensis*.

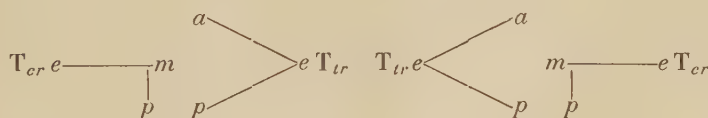
a. Jusqu'à présent nous ne connaissons pas les ancêtres directs de chacun de ces trois phylums d'éléphants, par conséquent, dans l'état actuel de nos connaissances, l'acceptation d'une évolution discontinue, dans la lignée

mastodontes bunolophodontes → *éléphants*, s'impose. Pourtant, il y a beaucoup de probabilité, sinon certitude, que *Mastodon arvernensis* et son proche parent *sivalensis* soient les ancêtres directs du phylum *meridionalis*. Je fonde cette opinion sur la différenciation des tubercules et sur le plan général de structure de la couronne; les collines ou lames de la couronne des molaires de toutes les espèces de mastodontes et d'éléphants sont organisées d'après un seul plan représenté par le schéma suivant, sur lequel la moitié gauche indique une colline ou lame de molaire inférieure de gauche et de molaire supérieure de droite, et la moitié de droite indique une colline ou lame de molaire inférieure de droite et de molaire supérieure de gauche :

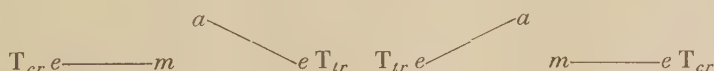


b. Ce schéma nous montre que les T_{tr} sont moins compliqués que leurs congénères T_{cr} . Pourtant un coup d'œil jeté sur les couronnes des molaires nous donne l'impression du contraire. Cela tient à ce que les T_{cr} développent beaucoup moins souvent que les T_{tr} tous ou la majorité de leurs lobes. Les T_{cr} à six lobes sont excessivement rares, mais toutes les variations qu'ils peuvent subir sont incluses dans le schéma que j'ai imaginé.

c. Puisque la forme des T_{tr} et T_{cr} dépend du nombre des lobes constamment développés ou réduits, il s'ensuit que leurs caractères morphologiques doivent être le critérium qui nous conduira à la recherche de la phylogénie des espèces. Par exemple, les plus progressivement compliquées collines de M^3 d'*arvernensis* sont représentées par ce schéma :



et les plus régressivement simplifiées par le schéma suivant, qui représente les lames de M^3 des espèces d'éléphants du phylum *meridionalis* :



d. Les lames des molaires des espèces des phylums *africanus* et *antiquus* sont représentées par le schéma du plan général; ce sont, en réalité, des collines de mastodontes bunolophodontes aplaties et simplifiées par la réduction de quelques-uns de leurs lobes.

e. Les collines des mastodontes zygalophodontes sont représentées par le même schéma du plan général; elles sont, en réalité, des collines de mastodontes bunolophodontes à tubercules pyramidaux et à lobes caréniformes.

III. Les premières collines ou lames de la couronne des molaires des mastodontes et des éléphants sont plus grandes que toutes les autres qui leur succèdent. A partir d'elles, la face trituratrice de la couronne est inclinée en arrière. Il suffit de regarder la couronne des $M \frac{3}{3}$ d'*arvernensis*, par exemple, pour se convaincre de la réalité de ce fait qui est manifeste dès le germe. En effet, Bolk (¹) a observé que des cinq lames dont est formée la couronne du germe de m_2 d'*Elephas africanus*, qu'il a décrit et figuré, « la deuxième est la plus haute, la première et la troisième sont un peu moins, la quatrième et la cinquième sont considérablement moins hautes ».

a. Puisque la couronne s'organise d'avant en arrière, il s'ensuit qu'au point de vue de l'ontogénie les collines postérieures sont plus jeunes que les antérieures, mais au point de vue de la phylogénie elles sont moins différenciées, et par conséquent plus primitives.

b. Quand l'évolution ajoute un nouveau tubercule derrière les anciens, par voie de différenciation progressive, ce tubercule doit arriver à un maximum de complication, à partir duquel, par voie de différenciation régressive, il doit se simplifier. C'est ainsi que les tubercules des $M \frac{3}{3}$ d'*arvernensis* ne présentent pas tous le même degré de différenciation. Tandis que les tubercules des collines antérieures, après avoir atteint le maximum de complication, sont rentrés en voie de différenciation régressive, tous les suivants sont encore en voie de différenciation progressive, d'autant moins avancée qu'ils sont situés plus près des derniers, qui ontologiquement sont les plus récents et phylogénétiquement les plus primitifs.

(¹) *Zur Ontogénie des Elephantengebisses*, p. 18-19, fig. 17 a-b, 1919.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *La centaauréine, glucoside nouveau, retiré des racines de Centaurea Jacea L.* Note de MM. MARC BRIDEL et CAMILLE CHARAUX, présentée par M. L. Guignard.

La Jacée (*Centaurea Jacea L.*) est une plante de la famille des Composées que l'on rencontre communément dans les prés, au bord des bois, dans les terrains argileux et calcaires. Ses fleurs sont purpurines. La Jacée est vivace et ses racines peuvent atteindre un assez grand développement.

A notre connaissance, cette plante n'a fait l'objet d'aucune étude chimique. Pour extraire le glucoside existant dans les racines, il est inutile de s'adresser aux racines fraîches, car, ainsi qu'on le verra plus loin, on ne connaît encore aucun ferment susceptible de dédoubler ce glucoside. En outre, un essai préalable nous ayant montré que l'écorce en renfermait une bien plus grande proportion que le cylindre central, nous avons uniquement utilisé l'écorce de la racine, séchée à l'air.

L'écorce pulvérisée a été traitée par quatre fois son poids d'alcool à 90° bouillant. Par évaporation des liqueurs alcooliques, on a obtenu un extrait qu'on a repris par de l'eau distillée bouillante. Quand la solution aqueuse était encore vers + 30°, on l'a agitée rapidement, à deux reprises, avec de l'éther. La cristallisation du glucoside s'est faite aussitôt après la décantation de la solution aqueuse. La cristallisation terminée, on a recueilli les cristaux et on les a séchés à l'air. 100^g d'écorce sèche ont donné, en moyenne, 2^g,60 de cristaux.

Le glucoside subissant une transformation sous l'action prolongée de l'eau bouillante (changement de solubilité, élévation du point de fusion), il faut, pour le faire cristalliser dans l'eau, le projeter dans l'eau bouillante. Après filtration de la solution obtenue, on refroidit la solution filtrée sous un courant d'eau. La cristallisation se fait immédiatement. Les cristaux recueillis ont été lavés à l'eau et séchés à l'air.

Il ne faut pas opérer la cristallisation dans l'alcool à 90°, dans lequel on obtient un produit différent du glucoside primitif par sa teneur en eau, son point de fusion, sa solubilité.

Le glucoside cristallisé dans l'eau à la manière ci-dessus et que nous proposons d'appeler *centaauréine*, présente les propriétés suivantes :

La centaauréine cristallise sous forme de lames microscopiques, allongées, arrondies à un sommet et nettement tronquées à l'autre. Sa couleur est jaune pâle et sa saveur crayeuse. Elle renferme 9,96 pour 100 d'eau qu'elle perd à + 50°, dans le vide, sans subir d'altération. Elle ne possède pas de point de fusion net. C'est ainsi qu'au bloc Maquenne elle fond instantanément.

nément à $+175^{\circ}$, mais qu'à partir de $+168^{\circ}$, elle fond après quelques instants de contact sur le bloc.

La centauréine est lévogyre. Son pouvoir rotatoire, en solution dans l'alcool méthylique anhydre et pur, est de

$$\alpha_D = -76^{\circ},54 \quad (p = 0,1742; \nu = 10; l = 2; \alpha = -2^{\circ}40'),$$

ce qui représente, pour la centauréine anhydre, $\alpha_D = -85^{\circ},00$.

Elle est à peu près insoluble dans l'eau, l'éther, le chloroforme. Elle est soluble dans la soude à 5 pour 100. La solution est jaune d'or. Ainsi dissoute, la centauréine présente un pouvoir rotatoire de

$$\alpha_D = -133^{\circ},68 \quad (p = 0,2244; \nu = 10; l = 1; \alpha = -3^{\circ})$$

pour le produit hydraté, soit $\alpha_D = -148^{\circ},47$ pour le produit anhydre.

La centauréine n'est pas réductrice.

L'acide sulfurique à 5 pour 100 l'hydrolyse lentement à la température du B. M. bouillant. L'hydrolyse est plus rapide en faisant bouillir la liqueur à reflux dans un bain de chlorure de calcium, chauffé à $+120^{\circ}$. La solution, d'abord limpide, se trouble et un produit de dédoublement se dépose à l'état cristallisé. On peut le recueillir par filtration, le laver à l'eau distillée jusqu'à ce que l'eau de lavage ne précipite plus par le chlorure de baryum. On a ainsi, d'un côté, un produit de dédoublement cristallisé et de l'autre une liqueur acide renfermant le sucre réducteur formé dans l'hydrolyse.

C'est ainsi que dans une expérience effectuée sur $1^g,9300$ de centauréine séchée à l'air (correspondant à $1^g,7378$ de centauréine anhydre), on a obtenu $1^g,2300$ de produit de dédoublement, séché à poids constant, à $+115^{\circ}$ et que le liquide acide renfermait à $0^g,5854$ de sucre réducteur, exprimé en glucose. La centauréine anhydre fournit donc à l'hydrolyse $70,77$ pour 100 d'un produit de dédoublement que nous appellerons la *centauréidine*, et $33,68$ pour 100 de sucre réducteur.

Ce sucre réducteur a été obtenu à l'état pur et cristallisé et caractérisé comme glucose par sa forme cristalline et son pouvoir rotatoire

$$\alpha_D = +106^{\circ},12$$

aussitôt après dissolution et $\alpha_D = +51^{\circ},41$ après stabilisation

$$(p = 0,1115; \nu = 10; l = 2; \alpha = +2^{\circ}22' \text{ et } +1^{\circ}10').$$

Pour reconnaître si la centauréine ne fournit que du glucose à l'hydrolyse,

on a eu recours au procédé de caractérisation biochimique de ce sucre imaginé par Bourquelot et Bridel (¹). Le sucre provenant d'une hydrolyse a été dissous dans un alcool méthylique à 50 pour 100, dans lequel le glucose se combinait, sous l'action de l'émulsine, dans la proportion de 69,05 pour 100. Sous l'action de l'émulsine, la quantité de sucre réducteur de la solution obtenue a passé de 1^g,048 à 0^g,338 pour 100^{cm}³, soit une diminution de 0^g,710, alors que la théorie prévoit 0^g,723. Le sucre de centaurée est donc uniquement constitué par du glucose. Le méthylglucoside β formé a été obtenu à l'état cristallisé et caractérisé par la forme de ses cristaux et son pouvoir rotatoire

$$\alpha_D = -31^{\circ},6 \quad (\rho = 0,0949; \nu = 10; l = 2; \alpha = -36').$$

L'émulsine est sans action sur la centaurée; il en est de même de produits fermentaires extraits de macérations de graines ou de feuilles de *Centaurea Jacea* L.

La centaurée n'est pas azotée. L'analyse organique, en tube fermé, a donné les résultats suivants :

1^o 0^g,2290 ont donné 0^g,4536 de gaz carbonique et 0^g,1130 d'eau.
C = 54,02 pour 100; H = 5,47 pour 100.

2^o 0^g,2022 ont donné 0^g,3946 de gaz carbonique et 0^g,0970 d'eau.
C = 53,23 pour 100; H = 5,33 pour 100.

La détermination du poids moléculaire n'a pu être faite par cryoscopie, la centaurée n'étant pas suffisamment soluble dans les différents dissolvants employés à cet usage. Toutefois, en s'appuyant sur la quantité de glucose formée par hydrolyse, 33,68 pour 100, on peut dire que le poids moléculaire de la centaurée doit être compris entre 500 et 550.

En résumé, la centaurée, glucoside cristallisé retiré des racines de *Centaurea Jacea* L., donne à l'hydrolyse 33,68 pour 100 de glucose et 70,77 pour 100 de centaurédine; les deux produits de dédoublement ont été obtenus à l'état cristallisé.

(¹) *Recherche et caractérisation du glucose dans les végétaux par un procédé biochimique nouveau* (Comptes rendus, t. 170, 1920, p. 631).

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *L'action de l'hexaméthylènetétramine sur les végétaux supérieurs.* Note de MM. E. et G. NICOLAS.

Amine provenant de la condensation, avec élimination d'eau, de l'aldéhyde formique et de l'ammoniaque, l'hexaméthylènetétramine, $(\text{CH}_2)^6 \text{Az}^4$, a, de par son origine et de par sa constitution, une physiologie et une allure qui lui sont propres et qui font d'elle un dérivé aminé d'aldéhyde unique en son genre. Douée d'une grande affinité chimique, sa molécule se comporte dans nombre de circonstances comme celle d'un alcaloïde. Elle est, d'autre part, susceptible, sous certaines influences, de se dédoubler aisément, par fixation d'eau, en ses constituants, méthanal et ammoniaque. Ces propriétés expliquent son action physiologique propre et son pouvoir antiseptique, en même temps qu'elles sont la raison du large emploi qui est fait partout de cette substance dans la pratique médicale, emploi que l'innocuité du produit et la parfaite tolérance dont il jouit de la part de l'organisme animal contribuent à légitimer.

Il nous a paru intéressant d'étudier quelle influence pouvait exercer l'hexaméthylènetétramine sur la végétation des plantes supérieures, de voir si son pouvoir inhibiteur ou antiseptique vis-à-vis des microbes se manifestait à l'égard de la cellule des végétaux les plus élevés en organisation, de rechercher enfin si, à doses convenables, cette substance, qui peut si aisément régénérer l'aldéhyde formique ⁽¹⁾ et l'ammoniaque, était utilisée par l'organisme végétal et pouvait servir à celui-ci soit pour l'élaboration d'hydrates de carbone, soit comme source d'azote, soit à la fois comme aliment carboné et azoté.

Nous avons commencé nos recherches par l'étude de l'influence qu'exerce la substance dont il s'agit sur le développement du haricot.

Nos premières expériences remontent à 1920, mais les doses d'hexaméthylènetétramine employées étaient trop fortes (18 à 58 par litre de solution); elles ont été reprises, en 1921, avec des doses plus faibles (08, 1 à 18, 5 par litre) et, en 1922, avec des quantités ne dépassant pas 08, 3 par litre. Le milieu nutritif utilisé est la solution de Knop additionnée de quantités déterminées d'hexaméthylènetétramine. Les graines, mises à germer sur du buvard humide, sont transportées au bout de quelques jours sur la

⁽¹⁾ Nous rappelons que l'aldéhyde formique est considéré comme le premier terme de l'assimilation du carbone, comme la première étape dans la synthèse des sucres par les plantes à chlorophylle.

solution, de manière que leur radicule seulement plonge dans celle-ci; les vases de culture sont entourés d'un manchon de papier noir.

Voici les résultats relatifs au poids, évalué en grammes, du haricot variété souvenir de Dreuil cultivé dans ces conditions du 6 avril au 15 juin 1921 :

	Knop.	Knop			
		+ 0,1.	+ 0,25.	+ 0,5.	+ 0,75.
Racines.	1,670	2,290	1,700	1,290	1,320
Partie aérienne ...	5,940	6,160	6,300	3,555	3,240
Poids de la plante..	7,610	8,450	8,000	4,845	4,560

	Knop	
	+ 1.	+ 1,5.
Racines.	0,650	0,520
Partie aérienne.....	2,410	1,630
Poids de la plante.....	3,060	2,150

Ces chiffres indiquent que l'hexaméthylènetétramine, aux doses de 0^{es}, 1 à 0^{es}, 25 par litre, est *favorable* au développement du haricot; au delà, elle est *toxique* et sa toxicité se manifeste déjà de bonne heure en retardant la digestion des cotylédons. Il est à remarquer que les feuilles des individus cultivés en présence de l'hexaméthylènetétramine présentent autour des nervures une teinte rouillée prononcée.

Des cultures d'une autre variété de haricot, du 20 avril au 2 juin, sur la même solution nutritive, mais neutralisée par la lessive de potasse, de façon à éviter la dissociation lente de l'hexaméthylènetétramine, confirment les résultats précédents :

	Knop.	Knop		
		+ 0,1.	+ 0,2.	+ 0,3.
Poids de la partie aérienne.....	1,740	1,950	2,045	2,150
Dimensions en centimètres des folioles de la première feuille.....	0,5 × 1	1 × 1,9	1 × 1,8	0,6 × 1

L'action *favorable* de l'hexaméthylènetétramine se traduit à la fois par une *augmentation de poids de la plante* et par un *plus grand développement des feuilles, tant en surface qu'en nombre*, car les haricots cultivés en présence de 0,2 et 0,3 pour 100 d'hexaméthylènetétramine portent déjà, le 22 mai, une deuxième feuille, alors que les deux autres lots n'en ont qu'une seule.

Cette action favorable, notamment sur le développement des feuilles, ressort aussi des résultats fournis par une culture de haricot sur une solution minérale dépourvue d'azote et à laquelle on a ajouté l'amine dont il

s'agit. Ainsi l'examen, fait le 30 avril 1922, d'une culture mise en train le 29 mars et poursuivie jusqu'au 22 mai, a donné :

	Sol. min.	Sol. + 0,1.	Sol. + 0,3.
Poids de la partie aérienne	1,720	1,930	1,730
Dimensions des feuilles primordiales.....	3,4 × 3	3,5 × 3,5	3,4 × 3,2
Dimensions des folioles de la première feuille.	0,4 × 0,6	0,5 × 1	1 × 1,5

Nous ajouterons enfin que la proportion de l'amine, introduite au début de l'expérience dans le milieu nutritif, diminue du fait de la culture.

Nous pouvons donc conclure qu'aux doses de 0^g,1 à 0^g,3 par litre de solution l'hexaméthylènetétramine constitue un *aliment* pour le haricot. Cette substance, d'ailleurs, se comporte de la même façon vis-à-vis des végétaux inférieurs, comme il résulte des recherches de Tereg (¹), publiées en 1918, mais qui, par suite des événements, n'ont été connues de nous que dans le courant de 1922. D'après cet auteur, des Bactéries, certains Champignons, des Mousses sont susceptibles d'utiliser l'hexaméthylènetétramine.

Ainsi le *Penicillium* et le *Polytrichum* préféreraient cette substance comme source d'azote au nitrate d'ammoniaque. Il semblerait, d'après cela, que les végétaux inférieurs tolèrent des doses d'hexaméthylènetétramine plus élevées (0,7 pour 1000) que les plantes supérieures (0,1-0,3 pour 1000 pour le haricot).

Nous nous proposons de compléter ces recherches, de les étendre à d'autres plantes et d'étudier également l'influence de l'hexaméthylènetétramine sur la morphologie interne.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence des sels de cuivre sur le rendement du Sterigmatocystis nigra*. Note de M. MARIN MOLLIARD, présentée par M. Gaston Bonnier.

Si l'on compare les poids de mycélium obtenu avec le *Sterigmatocystis nigra* au bout de temps égaux, en présence ou en l'absence d'un sel de cuivre, on arrive, dans certains cas, à des résultats contradictoires; le plus souvent il y a baisse de récolte en présence de cuivre; quelquefois, cependant, cette récolte est plus élevée avec le sel de cuivre, employé à des con-

(¹) TEREK, *Kann Hexamethylentetramin als Stickstoffquelle für pflanzliche Organismen verwendet?* (Flora, neue Folge, 10, 1918, p. 270-274).

centrations relativement faibles, que dans la culture témoin. Ces anomalies s'expliquent aisément quand, au lieu d'établir la comparaison sur des cultures de même âge, on la fait porter sur l'ensemble des courbes qui traduisent les poids de mycélium au cours de chacune des cultures.

Il peut se faire par exemple que, la culture témoin étant entrée dans la phase d'autolyse, qui correspond à une perte de poids très sensible, celle qui est réalisée en présence de cuivre se trouve encore dans la phase d'utilisation du sucre, et se rapproche du maximum de récolte; le mycélium développé en présence de cuivre peut alors présenter un poids plus considérable que le mycélium qui s'est constitué dans le milieu normal. Mais le fait n'a aucun intérêt puisque la comparaison est établie sur des états de développement différents, et résulte simplement de ce que le sel de cuivre détermine un ralentissement dans l'édification du mycélium.

Il se passe quelque chose de tout à fait analogue en ce qui concerne le rendement. Des cultures faites à partir d'un milieu minéral contenant comme source d'azote du chlorure d'ammonium nous permettront de préciser ce point; la nature et la dose de cette substance azotée ont été choisies de manière que l'acide chlorhydrique libéré par le jeu même de la Mucedinée empêche l'autolyse finale et par suite la formation des conidies; la complication de la perte finale de poids du mycélium se trouve ainsi supprimée.

Des essais préliminaires nous ont montré que la concentration critique du sulfate de cuivre, celle qui empêche le développement, est, pour le liquide nutritif employé, voisine de $\frac{1}{1500}$; elle est beaucoup plus faible que celle qui a été indiquée par Raulin ($\frac{1}{160}$), ce qui s'explique par une composition différente du liquide et en particulier par l'absence d'acide tartrique; en remplaçant le chlorure d'ammonium par du tartrate neutre d'ammonium, j'ai en effet obtenu $\frac{1}{85}$ pour la valeur de la dose critique.

Comparons les valeurs réalisées pour le poids du mycélium et pour le rendement (rapport du poids du mycélium au poids du sucre utilisé) à différentes périodes du développement, soit dans une culture témoin, soit dans une culture effectuée en présence d'une concentration de sulfate de cuivre égale à $\frac{1}{3750}$ (40^{mg} du sulfate cristallisé pour un volume de 150^{cm^3}); l'expérience a été faite à 36° . On obtient les résultats portés dans le Tableau suivant :

Pas de sulfate de cuivre.			Sulfate de cuivre.		
Durée (jours).	Poids du mycélium (mg.).	Rendement.	Durée (jours).	Poids du mycélium (mg.).	Rendement.
2.....	947	0,463	4.....	915	0,415
3.....	1668	0,414	6.....	1496	0,389
4.....	2131	0,390	8.....	1749	0,377
5.....	2406	0,376	10.....	1918	0,366
6.....	2517	0,368	15.....	2162	0,343
7.....	2569	0,366	20.....	2273	0,332
10.....	2602	0,361	25.....	2358	0,329
15.....	2599	0,359	30.....	2422	0,328

Le sucre (7^e de saccharose par culture) est complètement utilisé dans le premier cas au bout de 10 jours; il faut au contraire 30 jours au *Sterigmatocystis* pour faire disparaître toute trace de sucre dans la culture en présence de sulfate de cuivre; le ralentissement du développement est manifeste; on constate d'autre part que pour la période de temps qui s'écoule entre le troisième et le onzième jour, le rendement se trouve être constamment plus considérable pour la culture réalisée en présence du cuivre que pour la culture témoin; mais, si l'on vient à remplacer les courbes qui traduisent les rendements en fonction du temps par celles qui expriment les rendements en fonction du poids du mycélium édifié, la nouvelle courbe correspondant à la culture additionnée de sulfate de cuivre est, dans toute son étendue, située en dessous de celle qui est relative à la culture témoin.

Le cuivre, en même temps qu'il ralentit la croissance du mycélium, détermine donc constamment un rendement moindre; ce dernier fait n'est vraisemblablement que la conséquence du premier et doit s'expliquer par une respiration plus intense, correspondant à un entretien plus prolongé du mycélium. C'est ce que démontrent des expériences de mesure du gaz carbonique dégagé au cours de deux sortes de cultures. On déterminait, à l'intérieur des fioles uniques où se développaient les mycéliums, un courant d'air débarrassé du gaz carbonique, et l'on retenait celui qui était dégagé par la respiration à l'aide de lessive de potasse, en ayant soin de dessécher l'atmosphère avant et après son passage sur ce liquide; en pesant, au début et à la fin de l'expérience, les tubes à potasse et les tubes desséchants placés à leur suite, on obtenait le poids de gaz carbonique produit dans les cultures.

En présence du milieu normal, le *Sterigmatocystis* a dégagé dans les trois premiers jours de son développement un poids de gaz carbonique représen-

tant les 0,413 du sucre utilisé, alors que dans les six premiers jours il s'est produit, en présence de sulfate de cuivre, un poids de gaz carbonique correspondant aux 0,568 du sucre disparu.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'ouverture et la fermeture des fleurs météoriques persistantes*. Note de MM. ADRIEN DAVY DE VIRVILLE et FERNAND OBATON, présentée par M. Gaston Bonnier.

Nous appelons « fleurs météoriques persistantes » celles dont les pièces florales présentent pendant plusieurs jours des mouvements d'ouverture et de fermeture. Parmi ces fleurs on peut distinguer deux catégories : celles qui s'ouvrent dans la matinée et se ferment dans la soirée, ce sont les fleurs « diurnes » ; et celles qui s'ouvrent le soir pour se fermer et se faner pendant la période chaude de la journée suivante, ce sont les fleurs « nocturnes ». D'une façon générale, on peut dire que les fleurs météoriques persistantes sont beaucoup moins sensibles aux variations du milieu extérieur que les fleurs éphémères. De plus, on ne saurait assigner à une fleur météorique persistante une durée précise, car le temps pendant lequel cette fleur reste épanouie dépend de l'amplitude des variations de la température. Il faut aussi noter que ces fleurs en vieillissant deviennent de moins en moins sensibles à ces variations.

Comme pour les fleurs éphémères ⁽¹⁾, nous avons observé d'heure en heure le degré d'épanouissement de la fleur, et nous avons mesuré en même temps la température et l'état hygrométrique de l'air ainsi que l'intensité de la radiation lumineuse.

L'*Erythræa centaurium* peut être pris comme type de fleur météorique diurne. Le degré thermique minimum nécessaire à l'ouverture de la fleur de cette espèce est égale à 18° ou 19°. Dès que la température dépasse 21° à 22°, les fleurs sont pleinement épanouies. Elles sont refermées quand la température descend au-dessous de 18° à 19°. Il en est ainsi quels que soient l'état hygrométrique et l'intensité de la lumière.

Nous avons obtenu expérimentalement l'ouverture de cette fleur au cours de la nuit. Un pied fleuri d'*Erythræa centaurium* a été placé pendant le jour

(1) *Observations et expériences sur les fleurs éphémères* (Comptes rendus, t. 175, 1922, p. 637.

dans une étuve refroidie par de la glace, de telle sorte que la température de l'air oscillait entre 7° et 8° : les fleurs sont restées fermées. A 18^h, nous avons sorti de l'étuve la plante en expérience, et, après l'avoir laissée dans les conditions naturelles pendant 2 heures, nous l'avons placée à 20^h dans une étuve obscure dont la température était égale à 25° et l'état hygrométrique à 65. La fleur s'est ouverte progressivement pendant la nuit, comme elle le fait au cours d'une belle journée, et à 1^h du matin elle était presque épanouie. Nous avons également placé des exemplaires en fleurs de cette espèce sous deux cloches. Dans l'une l'état hygrométrique était égal à 100, et dans l'autre à 45. La température et la lumière étaient identiques sous les deux cloches. Nous avons constaté que la fleur s'ouvrait un peu plus rapidement dans l'air sec que dans l'air humide.

Il résulte de ces observations et de ces expériences, ainsi que de celles que nous avons faites sur d'autres espèces, que les mouvements d'ouverture et de fermeture des fleurs météoriques diurnes dépendent surtout de l'élévation et de l'abaissement quotidiens de la température. Le degré thermique minimum nécessaire à l'ouverture de ces fleurs météoriques persistantes est très variable suivant les espèces, ainsi qu'on peut en juger par les exemples suivants :

Température moyenne nécessaire à l'ouverture des fleurs de	{	<i>Taraxacum dens-leonis</i>	10° à 12°
		<i>Bellis perennis</i>	12 à 14
		<i>Leontodon hispidus</i>	17 à 18
		<i>Erythræa centaureum</i>	18 à 19

Ainsi, par exemple, dans la même station, les fleurs d'*Erythræa* et les capitules de *Leontodon* s'ouvriront plus tard et se fermeront aussi plus tôt que les capitules du *Bellis* et surtout du *Taraxacum*.

Le type des fleurs météoriques nocturnes est le *Lychnis dioica*. L'épanouissement des nouvelles fleurs se produit le soir, lorsque la température s'abaisse au-dessous de 15°, ordinairement vers 19^h. Les fleurs restent ouvertes pendant toute la nuit; mais, dans la matinée, elles commencent à se fermer dès que la température atteint 17° : les pétales s'enroulent longitudinalement sur eux-mêmes et se rapprochent les uns des autres. Au-dessus de 20°, la fermeture est complète. La fleur ne s'ouvre de nouveau dans la journée que lorsque la température s'abaisse au-dessous de 17° à 18°. De plus, nous avons constaté expérimentalement que dans une étuve à glace, à une température de 8° à 9°, les fleurs de cette espèce restent tou-

jours épanouies, même en pleine lumière, et leur durée est beaucoup plus longue. Par contre, lorsque la température dépasse 17°, les fleurs se ferment aussi bien dans l'air humide que dans l'air sec, aussi bien à la lumière qu'à l'obscurité.

En résumé, les mouvements quotidiens d'ouverture et de fermeture des fleurs météoriques persistantes dépendent presque uniquement de la température, comme l'ont entrevu Hermann Hoffmann, en 1850, et surtout Ch. Royer, en 1868. L'abaissement de l'état hygrométrique de l'air favorise aussi l'ouverture de ces fleurs, mais très peu. Par contre, la lumière n'a aucune action, contrairement à l'opinion de divers physiologistes. Encore moins faut-il considérer ces mouvements comme le résultat d'une périodicité héréditaire.

BIOLOGIE. — *Les variations de la concentration en ions hydrogène dans les marais salants, comme facteur biologique.* Note (1) de M. ALPHONSE LABBÉ, présentée par M. Henneguy.

Les nombreux réservoirs qui s'intercalent dans une saline pour se terminer par des cristallisoirs ou *œillets* (2) peuvent renfermer des espèces différentes, et l'on admettait jusqu'ici que les étapes de la concentration saline réglaient cette distribution.

Cette explication classique, basée sur les variations supposées de la pression osmotique, est trop simpliste pour ne pas être erronée; elle n'envisage que les rapports possibles, mais non prouvés, de concentration moléculaire, et ne tient pas compte des facteurs électrostatiques.

Comme le faisait remarquer récemment M. Pierre Girard (3), la cellule vivante n'est pas un osmomètre, et il est presque impossible d'évaluer la pression osmotique d'une cellule en fonction des variations de la concentration du milieu.

D'autre part, il est facile de constater que certaines espèces vivent dans des compartiments d'une salinité déterminée, alors que, dans les compartiments voisins et identiques, on n'en trouve que peu ou point. Dans une

(1) Séance du 30 octobre 1922.

(2) Les résultats que j'ai obtenus ne sont applicables qu'aux salines du Croisic et de Batz. Il serait d'ailleurs intéressant de continuer l'expérience dans les salines du Midi, où les méthodes d'exploitation sont très différentes.

(3) *Comptes rendus*, t. 173, 1922, p. 64.

même série d'œillets, communiquant tous avec une même rigole, la *guiffre* des paludiers, se trouvant dans les mêmes conditions de volume d'eau, de surface d'évaporation, de concentration saline et de température, il y a parfois des milliards de *Dunaliella salina*, parfois très peu, parfois pas du tout.

Il était logique de penser qu'un facteur physico-chimique, autre que la concentration saline, devait intervenir et je l'ai cherché dans la variation de l'alcalinité, ou plutôt *dans la concentration en ions hydrogène*.

J'ai déterminé, par la méthode colorimétrique de Sørensen, le coefficient P_H dans les divers réservoirs d'une même saline; et la comparaison des résultats obtenus dans six salines du Croisic et de Batz, à divers degrés de fonctionnement, m'a permis d'établir des courbes inattendues et d'une constance singulière. Ces courbes se laissent ramener à la courbe ci-contre qui montre la variation de P_H dans les compartiments d'une même saline, les prises ayant été faites le même jour, à la même heure.

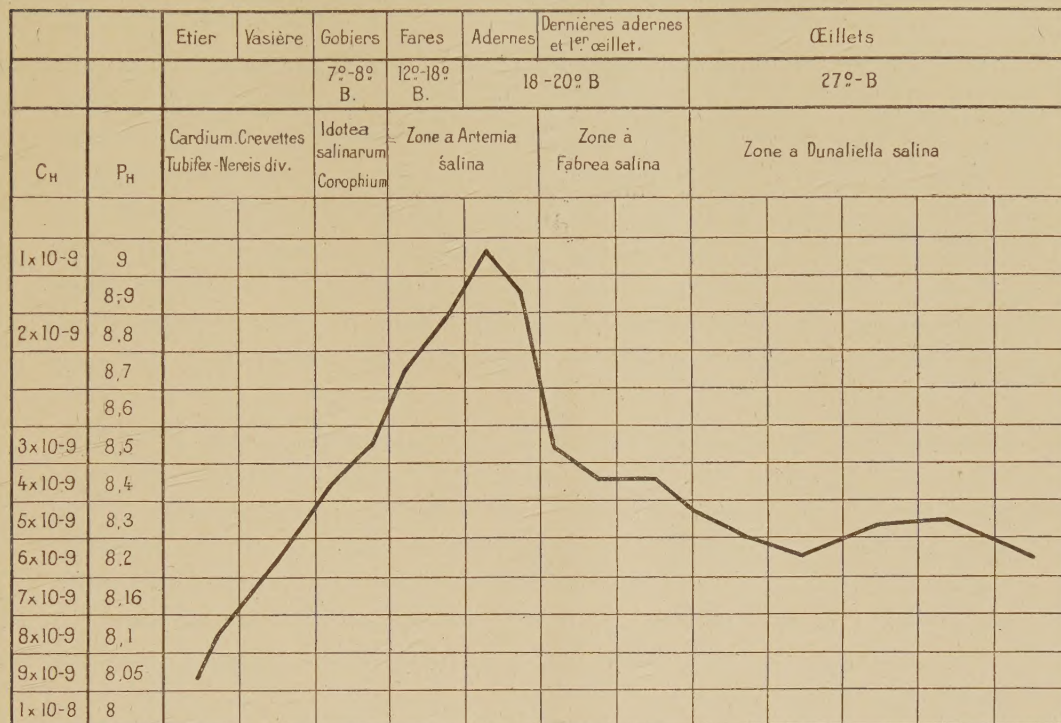
Les chiffres précis seront publiés ultérieurement, en correspondance avec la concentration saline. Il faut, en effet, tenir compte de « l'erreur de salinité » et du fait que les carbonates et bicarbonates doivent agir comme substances *tampons*. Je me bornerai donc à des indications générales:

Dans les *étiers* P_H diffère peu de l'eau de mer normale (8-8,1) pour monter légèrement dans les *vasières* vers 8,3-8,4. Dans les *gobiers* (7° à 8° B.), le coefficient varie peu. Mais dans les *fares* et les *adernes* (15°-18° B.), P_H peut atteindre et dépasser 9. Puis dès le premier œillet sur la dernière aderne, il y a une chute brusque, la courbe redescend vers 8,5-8,4; et dans les œillets (27° B.), derniers réservoirs où le sel cristallise, P_H descend vers 8,4-8,1, c'est-à-dire au niveau d'une eau de mer presque normale.

Suivant la formule $P_H = \log \frac{1}{H}$, nous pouvons donc dire que la valeur de H , ou concentration en ions hydrogène libres, sensiblement voisine dans les premiers réservoirs de 8×10^{-9} ou 6×10^{-9} , descend dans les adernes aux environs de 1×10^{-9} pour remonter dans les œillets au niveau d'une eau de mer à peine plus alcaline que la normale.

Cette courbe peut varier, mais se maintient en cloche avec une constance remarquable. Ses variantes sont minimes, même si les examens sont faits huit jours après le renouvellement d'eau dans la saline, lorsque le sel a été récolté; même après de fortes pluies, qui devraient pourtant diluer l'eau salée. Elle ne paraît pas influencée par l'agglomération des organismes; la large surface d'évaporation des réservoirs empêche

probablement l'augmentation de CO_2 , qui pourrait modifier l'alcalinité ⁽¹⁾.



Courbe de la concentration en ions hydrogène dans une saline du Croisic.

L'explication de la courbe est difficile et je laisse aux physiciens et aux chimistes la tâche de la discuter. Nous ne connaissons guère la marche du dépôt des sels dans les salines exploitées que par des travaux anciens comme ceux de Balard et d'Usiglio. La question est tout entière à reprendre en fonction de l'ionisation et de la dissociation électrolytique.

Je me borne, en tant que biologiste, à relater le phénomène, qui me paraît éclairer vivement la biologie de la faune des marais salants.

⁽¹⁾ Toutes les solutions ont été filtrées avant analyse, pour obvier aux erreurs que pourrait entraîner l'accumulation des matières organiques.

PHYSIOLOGIE. — *Effets sur les cobayes d'une préparation antiscorbutique.*
Note de M. **BEZSSONOFF**, présentée par M. Roux.

Dans un appareillage clos permettant de conduire toutes les opérations en l'absence presque complète d'oxygène, une préparation antiscorbutique, à partir du chou frais, fut obtenue par le procédé suivant : Le jus extrait du chou par un broyage à la presse hydraulique est immédiatement déféqué par l'acétate neutre de plomb, débarrassé du plomb par précipitation à l'hydrogène sulfuré, évaporé dans le vide à une température de 35° jusqu'à consistance sirupeuse et finalement séché complètement à une température de 35° dans le vide, en présence d'acide sulfurique jusqu'à obtention d'une poudre blanche jaunâtre. 2^g, 5 de cette poudre correspondent à 100^{cm³} environ de jus de choux.

Cette poudre, qu'on désignera sous le nom de produit C, est très hygroscopique (pression de vapeur d'eau à 20° de 5^{mm} de mercure). Des préparations faites de décembre à février inclus et de mai à août accusèrent une teneur en azote (au Kjeldhal) de 2,64 à 2,65 pour 100. Les dosages du sucre, par la méthode de G. Bertrand, donnèrent des résultats très différents, suivant les échantillons : 33 à 46 pour 100 de sucre réducteur ; 52 à 65 pour 100 de sucre total (réducteur et hydrolysé). La teneur en cendres est de 7,5 pour 100 environ.

Le produit C ne contient ni substances grasses, ni protéines. Il donne une réaction bleu intense, caractéristique des extraits antiscorbutiques et du para et orthodiphénol (1).

Au cours d'expériences sur cobayes, les animaux traités, soumis à un régime dépourvu d'aliment antiscorbutique, recevaient (par animal et par jour) 0^g, 1 de produit C dissous dans 5^{cm³} d'eau ; un lot de cobayes servant de témoins.

Le régime de base était constitué par du son, de l'avoine et de la paille autoclavée, 1 heure à 120°. Dans la plupart des expériences, les cobayes recevaient de deux à trois gouttes d'huile de foie de morue (poids d'une goutte 35^{mg} environ). A ce sujet, deux remarques s'imposent :

1° Les expériences de Mc Collum et ses nombreux collaborateurs, 1921-1922, ont établi que le facteur A, facteur de croissance soluble dans les graisses, se compose d'au moins deux substances. Toutes les deux sont

(1) *Comptes rendus*, t. 173, 1921, p. 466; *Bull. Soc. Chim. Biol.*, t. 4, février 1922.

présentes dans le lait frais; par contre, l'huile de foie de morue ne contient que l'une d'elles, mais en très grande quantité.

2° MM. Mouriquand et Michel (1922) ont pu constater que des cobayes recevant des grains d'orge et 10^{cm³} de jus de citron, par conséquent une ration antiscorbutique amplement suffisante, succombèrent rapidement du scorbut quand on ajouta au régime 3^{cm³} d'huile de foie de morue. L'adjonction de foin à ce même régime paralysa l'effet nocif de l'huile de foie de morue.

Les expériences dont l'exposé suit confirment, en principe, la thèse de Mc Collum et semblent expliquer les résultats de MM. Mouriquand et Michel.

Expérience I. — La première comportait deux lots de 4 jeunes cobayes (poids moyen 350g). L'un de ces lots reçut $\frac{1}{10}$ de gramme de produit C; l'autre lot servant de témoin. En plus du régime de base, chaque cobaye reçut 2 gouttes d'huile de foie de morue et 35^{cm³} de lait condensé non sucré additionné de 15^{cm³} d'eau. D'après les indications de M. G. Bertrand, le procédé ordinaire de fabrication de ce lait doit entraîner la destruction du facteur de croissance A.

En effet, la croissance des cobayes (traités et témoins) s'arrêta nettement dès les premiers jours du régime. Les 4 témoins succombèrent entre le 21^e et le 25^e jour; les traités entre le 43^e et le 53^e jour, ramollissement osseux constaté à l'autopsie.

Dans les expériences qui suivirent, on employa le lait frais autoclavé, 1 heure à 120°.

Expérience II. — Les 4 cobayes du premier lot pesaient au début de l'expérience: n° 1 = 625g; n° 2 = 520g; n° 3 = 465g; n° 4 = 580g; et les 4 cobayes du deuxième lot: 565g, 530g, 675g et 360g. En plus du régime de base ils reçurent 90^{cm³} de lait autoclavé; à partir du 11^e jour, les cobayes du premier lot reçurent 0g,1 de produit C; à partir du 28^e jour, tous les cobayes des deux lots reçurent 2 gouttes d'huile de foie de morue.

Les témoins succombèrent aux 37^e, 40^e, 46^e et 50^e jours. — *Scorbut à l'autopsie.*

Parmi les cobayes du premier lot, le n° 3, dès le 14^e jour, n'absorba pas la solution antiscorbutique, ou ne l'absorba que tardivement. Après avoir souffert d'érection prolongée du pénis (¹), il succomba le 77^e jour. A l'autopsie: vessie gonflée, testicule gauche atrophié, aucun symptôme net de scorbut.

Peu après l'adjonction de l'huile au régime, les trois autres commencèrent à baisser de poids. Du 56^e au 58^e jour, ils reçurent 0g,3 de produit C. La perte en poids s'arrêta net. A partir du 60^e jour, les trois cobayes ne reçurent plus d'huile. Leur poids tomba; puis augmenta à nouveau. Au 90^e jour, les n°s 1, 2 et 4 pesaient respectivement 610g, 625g, 550g.

Expérience III. — La troisième expérience porta sur dix jeunes cobayes. Les cinq

(¹) Au cours des expériences préalables, le même phénomène fut observé dans sept cas concernant de jeunes cobayes qui tardaient à prendre la solution antiscorbutique.

traités pesaient au début de l'expérience : n° 1, 240^g; n° 2, 340^g; n° 3, 290^g; n° 4, 365^g; n° 5, 570^g. Tous les cobayes furent soumis au régime de l'expérience précédente, mais additionné de foin (luzerne) autoclavé 1 heure à 120°. Dès le premier jour, chaque cobaye reçut 2 gouttes d'huile de foie de morue. Au 34^e jour, l'effet nocif de l'huile se fit sentir fortement sur trois cobayes traités : perte brusque de poids, enflure des cuisses. Comme dans l'expérience précédente, une dose plus forte de produit C (0^g,3) pendant 3 jours eut un effet heureux. Au 60^e jour, l'huile et le foin autoclavé furent supprimés. Le n° 1, qui prenait mal la solution antiscorbutique succomba le 79^e jour. Les n°s 2, 3, 4 et 5 pesaient respectivement, au 109^e jour : 450^g, 435^g, 625^g, 520^g. Les n°s 4 et 5 furent tués et autopsiés : bon état de nutrition sans traces de scorbut. Quatre témoins moururent aux 27^e, 32^e, 33^e et 49^e jours. L'un des témoins, qui pesait au début 380^g et 335^g au 35^e jour, se maintint avec de faibles variations de poids jusqu'au 92^e jour, ce qui indiquerait que le foin, même autoclavé, conservait une faible action antiscorbutique.

Expérience comparative. — Deux des quatre cobayes traités et trois des six témoins reçurent 3 gouttes d'huile dès le premier jour d'expérience. Tous reçurent 60^{cm}³ de lait autoclavé. Les témoins sans huile succombèrent au bout des 20^e, 26^e et 27^e jours. Ceux recevant l'huile au bout des 34^e, 36^e et 40^e jours. Jusqu'au 37^e jour, les cobayes traités et recevant l'huile subirent une augmentation de poids supérieure aux cobayes traités sans huile. A partir de ce jour l'effet nocif de l'huile se fit sentir et les deux cobayes moururent les 49^e et 52^e jours. Au 52^e jour, les traités ne recevant pas d'huile avaient un aspect sain et normal.

Conclusion. — L'huile de foie de morue exerce sur les cobayes une action nocive déjà à la dose de 70^{mg} par jour; cet effet peut être contre-balancé par une dose forte de produit antiscorbutique. La quantité d'éléments antiscorbutiques contenus dans $\frac{1}{10}$ de gramme de produit C se montre suffisante pour assurer le développement normal des cobayes pesant plus de 600^g.

La séance est levée à 15 heures trois quarts.

A. Lx.
